GS, TSKH NGUYỄN MINH TUYỂN - GVC LÊ SỸ PHÓNG
GVC, TS TRƯƠNG VĂN NGÀ - GVC, ThS NGUYỄN THỊ LAN

Hoá học đại cương.

GIÁO TRÌNH
HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

TRƯỜNG ĐHDL - KHÓA
THƯ VIỆN
SỐ 200007409

CHƯƠNG MỞ ĐẦU

0.1. ĐỐI TƯỢNG CỦA HÓA HỌC

Hóa học là một trong những lĩnh vực của khoa học tự nhiên nghiên cứu về thế giới vật chất và sự vận động của nó, nhằm tìm ra các quy luật vận động để vận dụng vào cuộc sống.

Sự vận động hóa học của vật chất đó là quá trình biến đổi chất này thành chất khác. Ví dụ như sự oxy hóa kim loại bởi oxy của không khí, sự phân hủy các chất hữu cơ bởi các vi khuẩn, sự quang hợp biến khí cacbonic và hơi nước thành các hợp chất gluxit, sự đốt cháy nhiên liệu tạo ra năng lượng dùng trong đời sống và sản xuất.

Những sự chuyển hóa các chất như trên gọi là hiện tượng hóa học hay phản ứng hóa học.

Các phản ứng hóa học xảy ra thường kèm theo sự biến đổi năng lượng dưới các dạng khác nhau (nhiệt, điện, quang, cơ, ...) được gọi là những hiện tượng kèm theo phản ứng hóa học.

Khả năng phản ứng hóa học của các chất phụ thuộc vào thành phần, cấu tạo phân tử và trạng thái tồn tại của chúng, điều kiện thực hiện phản ứng, đó là tính chất hóa học của các chất.

Bởi vậy đối tượng của hóa học được tóm tắt như sau : *Hóa học là khoa học về các chất, nó nghiên cứu thành phần, cấu tạo, tính chất của các chất, sự chuyển hóa giữa chúng, các hiện tượng kèm theo sự chuyển hóa đó và các quy luật chi phối chúng.*

Các quá trình hóa học không ngừng xảy ra trên vỏ Trái đất, trong lòng đất, trong không khí, trong nước, trong các cơ thể động vật, thực vật, ...

Nhiều ngành khoa học, kinh tế liên quan chặt chẽ với hóa học : công nghiệp hóa học, luyện kim, địa chất, sinh vật học, nông nghiệp, y học, dược học, xây dựng, giao thông vận tải, chế tạo vật liệu, công nghiệp nhẹ, công nghiệp thực phẩm, ... Sở dĩ như vậy là vì các ngành đều sử dụng các chất là đối tượng ; do đó cần phải biết bản chất của chúng.

Sự liên quan chặt chẽ giữa hóa học và các ngành khoa học khác đã làm nẩy sinh các môn hóa học phục vụ cho từng ngành: hóa nông, hóa học đất, hóa học trong xây dựng, hóa học nước, sinh hóa, hóa học bảo vệ thực vật, hóa học bảo vệ môi trường, hóa dược, hóa thực phẩm, hóa luyện kim, .v.v...

0.2. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA HÓA HỌC

Quá trình phát triển của hóa học là con đường phức tạp. Từ cổ xưa ở Ai Cập, Trung Quốc, Ấn Độ, ... con người đã biết chế tạo đồ đất nung, gốm sứ, nấu thủy tinh, làm các chất màu, chế tạo đồ đồng, đồ sắt, các đồ trang sức bằng vàng, bằng bạc, nấu rượu, v.v.

Cùng với hoạt động thực tiễn, những suy nghĩ của loài người về bản chất sự vật cũng đã xuất hiện.

Trong thời kỳ đó, ở Trung Quốc cổ đại đã lưu hành thuyết âm – dương, thuyết ngũ hành : kim, mộc, thủy, hỏa, thổ.

Cũng vào thời này ở cổ Hy Lạp, nhà triết học Empedocles cho rằng : các chất đầu (nguyên tố) tạo ra mọi vật là : nước, không khí, lửa, đất. Sau đó nhà triết học Aristotle đã phát triển quan niệm trên. Ông cho rằng vật chất có bốn tính chất cơ bản : nóng, lạnh, khô, ẩm. Các tính chất này kết hợp với nhau từng đôi một tạo thành bốn chất trên :

nóng + ẩm = không khí

nóng + khô = lửa

lạnh + ẩm = nước

lạnh + khô = đất và các khoáng vật

Học thuyết của Aristotle ngự trị trong suốt thời kỳ trung cổ ở Châu Âu (từ thế kỷ thứ IV trước công nguyên đến thế kỷ thứ XIV).

Trong thời kỳ này hóa học được các nhà giả kim thuật lợi dụng nhằm biến các kim loại không quý thành vàng, chế thuốc trường sinh và dung môi vạn năng, ...

Sang thời kỳ phục hưng ở châu Âu (từ thế kỷ XIV đến thế kỷ XVII) hóa học đã chuyển sang giai đoạn mới là dùng kiến thức hóa học để chế tạo thuốc chữa bệnh và luyện kim.

Sự phát triển ngành luyện kim đã dẫn đến sự ra đời thuyết nhiên tố (phlogiston) do nhà hóa học người Đức Stahl đề xướng. Theo ông mọi vật cháy được đều có chứa một nguyên tố là nhiên tố.

Nhiên tố giải phóng ra khi đốt cháy và nung nóng các vật thể. Khi nung nóng kim loại sẽ thu được đất và nhiên tố thoát ra.

Nhiều nhà bác học đã bỏ nhiều công sức để tách riêng nhiên tố nhưng đều thất bại.

Cuối thế kỷ XVIII Lavoisier là nhà hóa học Pháp đã nghiên cứu bản chất sự cháy và tìm ra nguyên tố oxy có trong thành phần của không khí. Ông đã kết luận về bản chất sự cháy là sự kết hợp của các chất cháy với oxy. Thuyết nhiên tố đã bị sụp đổ.

Đến đầu thế kỷ XIX hóa học đã phát triển mạnh mẽ. Các định luật lần lượt ra đời : định luật bảo toàn khối lượng, định luật thành phần không đổi, định luật đương lượng, định luật Avogadro. Những định luật này đã đặt nền móng cho sự ra đời của thuyết nguyên tử, phân tử. Những người có công đóng góp xây dựng học thuyết này phải kể đến các nhà hóa học Dalton (1766 - 1844), Gay Lussac (1778 - 1850), Berzelius (1779 - 1848), Avogadro (1778 - 1856), Canizaro (1826 - 1910).

Từ sau 1860, hóa học đã phân chia thành các ngành hóa vô cơ, hóa hữu cơ, hóa lý, hóa phân tích. Các lý thuyết nền tảng của hóa học đã lần lượt hình thành và phát triển như : nhiệt động hóa học, động hóa học, điện hóa học, ...

Sang đầu thế kỷ thứ XX, vật lý học đã khám phá ra thuyết cấu tạo nguyên tử, sự ra đời của cơ học lượng tử đã mở đầu sự hình thành lý thuyết về cấu tạo các chất. Hóa học đã bước sang kỷ nguyên mới là hóa học lượng tử nhằm giải thích bản chất điện tử của các hiện tượng hóa học.

Ở nước ta từ thời Hùng Vương dựng nước, tổ tiên ta đã biết làm đồ gốm, chế tạo đồ đồng, đồ sắt, làm muối, chế tạo chất màu, nấu rượu, ... Đến thời kỳ Bắc thuộc dân ta đã biết dùng vàng bạc, làm đường mật, nung vôi, làm giấy, ... những nghề này lưu truyền từ thế kỷ thứ nhất đến nay.

Đến thời kỳ Pháp thuộc, sản xuất hóa chất chỉ bó hẹp trong một số nhà máy : giấy, thủy tinh, ximăng, diêm, phôtphat nghiền, nung vôi, rượu bia.

Ngày nay công nghiệp hóa học của ta đã phát triển ngày càng mạnh mẽ. Chúng ta đã sản xuất hầu hết các hóa chất cơ bản như : HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaOH, Cl_2, các muối, chất tẩy rửa.

Các ngành công nghiệp thuộc lĩnh vực hóa học đã hình thành và phát triển ngày càng mạnh :

- Công nghiệp vật liệu xây dựng : vôi, ximăng, gạch ngói, bột màu, gốm sứ, thủy tinh.
- Công nghiệp sơn, chất dẻo, caosu, thuốc nhuộm, chất tẩy rửa.
- Công nghiệp phân bón : phân đạm, superphôtphát, phân lân nung chảy, NPK, phân vi sinh, ...
- Công nghiệp luyện kim : gang, thép, thiếc, đồng, kẽm.
- Công nghiệp thực phẩm : đường, rượu, bia, nước ngọt, bánh kẹo, tinh dầu, nước chấm, nước mắm, mì chính, làm muối.
- Công nghiệp dược phẩm : các loại thuốc chữa bệnh.

0.3. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN, ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC

0.3.1. Nguyên tử, nguyên tố hóa học

Nguyên tử là phần tử (hạt) nhỏ nhất của nguyên tố hóa học đặc trưng bởi trị số điện tích hạt nhân xác định. Nguyên tử chỉ tồn tại trong các phân tử của đơn chất và hợp chất. Ví dụ, nguyên tử hydro có trị số điện tích hạt nhân là 1+ nếu nguyên tử có thêm một trị số điện tích hạt nhân nữa thì đó là nguyên tử heli : 2+, ...

Thành phần của mỗi nguyên tử gồm một hạt nhân tích điện dương có bán kính rất nhỏ so với bán kính nguyên tử. Hạt nhân nằm ở trung tâm nguyên tử và tập trung hầu hết khối lượng của nguyên tử.

Xung quanh hạt nhân có các điện tử (mỗi điện tử tích điện âm bằng một đơn vị điện tích nguyên tố), chúng có khối lượng không đáng kể và chúng chuyển động trên các quỹ đạo khác nhau xung quanh hạt nhân nguyên tử.

Nguyên tử trung hòa về điện, nên trị số điện tích hạt nhân bằng số điện tử có trong nguyên tử.

Nguyên tố hóa học là tập hợp các nguyên tử cùng loại có trị số điện tích hạt nhân bằng nhau.

Ví dụ, nguyên tố hydro gồm các nguyên tử hydro có trị số điện tích hạt nhân là 1+ ; nguyên tố oxy gồm các nguyên tử oxy có trị số điện tích hạt nhân là 8+.

0.3.2. Phân tử, chất hóa học

– Phân tử là phần tử (hạt) nhỏ nhất của một chất, có khả năng tồn tại độc lập và còn giữ được bản chất hóa học của chất đó.

– Chất là tập hợp các phân tử cùng loại đặc trưng bởi thành phần và cấu tạo hóa học như nhau.

Người ta phân biệt các chất thành đơn chất và hợp chất.

– Đơn chất là những chất mà phân tử tạo thành từ hai hay nhiều nguyên tử của cùng một nguyên tố. Ví dụ : H_2, O_2, O_3, ...

– Hợp chất là những chất mà phân tử tạo thành từ các nguyên tử của hai hay nhiều nguyên tố khác nhau. Ví dụ :

$$H_2O,\ H_2SO_4,\ Ca_3(PO_4)_2, ...$$

0.3.3. Khối lượng nguyên tử, phân tử, nguyên tử gam, phân tử gam, mol

Đơn vị đo khối lượng nguyên tử là đơn vị cacbon (đvC)

$$1 \text{ đv C} = \frac{1}{12} \text{ khối lượng một nguyên tử } C^{12}.$$

Khối lượng nguyên tử là khối lượng một nguyên tử của nguyên tố đo bằng đơn vị C, ký hiệu là *A*.

Ví dụ, $A_H = 1{,}00797$ đvC

$A_o = 15{,}9994$ đvC.

Khối lượng phân tử :

$$M = \sum n_i A_i$$

A_i – khối lượng nguyên tử của nguyên tố *i*.

$$M_{H_2O} = 2A_H + A_O = (1{,}00797 \times 2) + 15{,}9994 = 18{,}0073 \text{ đvC}.$$

Khối lượng phân tử : là khối lượng một phân tử của một chất tính bằng đơn vị cacbon.

Nguyên tử gam : là lượng chất của một nguyên tố có khối lượng tính bằng gam có số đo đúng bằng khối lượng nguyên tử của nó :

$$A_H = 1{,}00797 \text{ đvC} ; A_{g(H_2)} = 1{,}00797 \text{ g}.$$

Phân tử gam : là lượng chất của một chất có khối lượng gam đúng bằng số đo của khối lượng phân tử của nó.

$$M_{H_2O} = 18 \text{ đvC} ; M_{g(H_2O)} = 18\text{g}.$$

Mol : là lượng chất chứa một số phân tử bằng số Avogadro của một nguyên tố, hay một chất xác định.

. Khối lượng mol nguyên tử là nguyên tử gam của một nguyên tố.

Khối lượng mol phân tử là phân tử gam của một chất.

Nếu lấy khối lượng mol nguyên tử chia cho khối lượng một nguyên tử tính bằng gam, ta thu được số Avogadro.

Ví dụ, khối lượng mol nguyên tử của oxy là 16g một nguyên tử oxy nặng là $2,6575.10^{-23}$ g.

$$N_A = \frac{16g}{2,6575.10^{-23}g} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ nguyên tử.}$$

Cũng tương tự, đem chia khối lượng mol phân tử cho khối lượng một phân tử của một chất tính bằng gam sẽ thu được số N_A.

Phân tử gam của hydro hay khối lượng mol phân tử hydro là 2g. Khối lượng một phân tử hydro theo gam là $0,332.10^{-23}$g.

$$N_A = \frac{2g}{0,332.10^{-23}g} = 6,02.10^{23} \text{ phân tử.}$$

0.3.4. Ký hiệu, công thức, phương trinh hóa học

- Mỗi nguyên tố hóa học có một tên riêng bằng tiếng la tinh được phiên âm sang tiếng Việt.

Ký hiệu hóa học là cách biểu diễn tên của nguyên tố hóa học bằng chữ cái đầu tiên của tên la tinh. Nếu các nguyên tố có tên bắt đầu bằng cùng chữ cái đầu tiên thì thêm các chữ phụ để phân biệt:

Cacbon	Canxi	Clo	Crom
C	Ca	Cl	Cr

Mỗi ký hiệu biểu thị một nguyên tử của nguyên tố, khối lượng nguyên tử và khối lượng mol nguyên tử của nó

Ví dụ, C : - Biểu thị một nguyên tử cacbon
- Khối lượng nguyên tử là 12 đvC
- Khối lượng mol nguyên tử là 12g

- Công thức hóa học là cách biểu thị tên một chất, thành phần phân tử của chất đó bằng ký hiệu hóa học.

Mỗi công thức hóa học biểu thị một phân tử của một chất, khối lượng phân tử, khối lượng mol phân tử

Ví dụ, H_2O có tên là nước, một phân tử nước, khối lượng phân tử là 18 đvC, khối lượng mol phân tử là 18g. Thành phần phân tử nước gồm hai nguyên tử hydro và một nguyên tử oxy.

- Phương trình hóa học là cách biểu diễn một phản ứng hóa học bằng công thức hóa học của các chất tham gia phản ứng và tạo thành sau phản ứng. Bên phải dấu bằng ghi công thức của các chất tạo thành, bên trái dấu bằng ghi công thức của các chất tham gia phản ứng. Hệ số đứng trước mỗi công thức thỏa mãn định luật bảo toàn khối lượng gọi là hệ số tỷ lượng.

Ví dụ, hydro tác dụng với oxy theo phương trình

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Nguyên tử của mỗi nguyên tố được bảo toàn trong phản ứng hóa học nên khối lượng của các chất tham gia phản ứng bằng khối lượng của các chất tạo thành sau phản ứng.

0.3.5. Định luật đương lượng

Các định luật cơ bản của hóa học gồm định luật bảo toàn khối lượng, định luật thành phần không đổi, định luật tỷ lệ bội, định luật tỷ lệ thể tích của các chất khí tham gia phản ứng, định luật Avogadro đã được nghiên cứu trong chương trình hóa học ở phổ thông trung học, chúng tôi không nhắc lại ở đây. Trong phần này chúng ta chỉ nghiên cứu định luật đương lượng do nhà hóa học Dalton thiết lập.

Trước hết chúng ta cần hiểu thế nào là đương lượng qua sự so sánh quan hệ khối lượng kết hợp của các nguyên tố hóa học trong một số hợp chất với hydro và oxy (bảng 0.1).

Bảng 0.1

Hợp chất	Khối lượng kết hợp					
	H	O	C	Cl	Na	Mg
H_2O	1,008	8				
CH_4	1,008		3			
CO_2		8	3			
HCl	1,008			35,5		
MgO		8				12
Na_2O		8			23	

Những số liệu trình bày trong bảng 0.1 cho thấy rằng : những nguyên tố kết hợp với nhau theo những phần khối lượng xác định nghiêm ngặt. Phần khối lượng này gọi là đương lượng ký hiệu là *Đ*. Như vậy, $Đ_H = 1,008$; $Đ_O = 8$; $Đ_C = 3$; $Đ_{Cl} = 35,5$; $Đ_{Na} = 23$; $Đ_{Mg} = 12$.

Xuất phát từ đương lượng của hydro và oxy có thể tính đương lượng của các nguyên tố và hợp chất khác nhau thông qua định nghĩa sau :

Đương lượng của một nguyên tố hay hợp chất là số đơn vị khối lượng của nó hóa hợp hoặc thay thế vừa đủ với (hoặc tạo thành từ) 1,008 đơn vị khối lượng của hydro hoặc 8 đơn vị khối lượng của oxy hoặc một đương lượng của chất khác.

Thật vậy, 8 đơn vị khối lượng đồng oxýt CuO có 1,6 đơn vị khối lượng oxy và 6,4 đơn vị khối lượng đồng :

$$Đ_{Cu} = \frac{6,4.8}{1,6} = 32.$$

Đương lượng của CuO là số đơn vị khối lượng CuO tạo thành từ 8 đơn vị khối lượng của oxy :

$$Đ_{CuO} = \frac{8.8}{1,6} = 40.$$

Xét tương quan giữa đương lượng với hóa trị của nguyên tố thấy rằng đương lượng là số đơn vị khối lượng của nguyên tố tương ứng với một đơn vị hóa trị. Bởi vậy đương lượng của một nguyên tố tính theo công thức sau :

$$Đ_{\text{n.tố}} = \frac{A}{n} \qquad (0.1)$$

trong đó A – khối lượng nguyên tử ;

n – hóa trị của nguyên tố.

Ví dụ, $A_{Cu} = 64$ đvC ; $n = 2$

$$Đ_{Cu} = \frac{64}{2} = 32.$$

Đối với hợp chất, đương lượng của nó là số đơn vị khối lượng tương ứng với một đơn vị điện tích dương hoặc âm tham gia phản ứng ; do đó $Đ_{\text{h.c}}$ tính như sau :

$$Đ_{\text{h.c}} = \frac{M}{n} \qquad (0.2)$$

M – khối lượng phân tử ;

n – số điện tích dương hoặc âm tham gia phản ứng.

Đối với axit, số điện tích dương tham gia phản ứng là bằng số ion H^+ bị thay thế bởi ion kim loại.

Đối với bazơ, số điện tích âm tham gia phản ứng bằng số ion OH^- bị thay thế bởi ion gốc axit.

Đối với muối, số điện tích dương tham gia phản ứng bằng số điện tích ion kim loại tham gia phản ứng.

Ví dụ : $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$

$$Đ_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49.$$

Ví dụ 2 : $Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$

$$Đ_{Ca(OH)_2} = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37.$$

Ví dụ 3 : $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 = 2CaHPO_4 + CaSO_4$

$$Đ_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{M_{Ca_3(PO_4)_2}}{n} = \frac{310}{2} = 155.$$

Trong phản ứng có một ion Ca^{2+} bị thay thế :

$$n = 1 \cdot 2 = 2.$$

Đương lượng của chất oxy hóa và chất khử là số phần khối lượng tương ứng với sự trao đổi một điện tử.

Ví dụ : Đương lượng của $KMnO_4$ trong quá trình phản ứng

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Đ_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{n} = \frac{158}{5} = 31,6.$$

$$M_{KMnO_4} = 158 \; ; \; n = 5.$$

Trong hóa học thường dùng đại lượng là đương lượng gam ký hiệu là N. Đương lượng gam của một chất là lượng chất tính bằng gam có số đo đúng bằng đương lượng của chất đó.

$$Đ_{CuO} = 40 \text{ thì } N_{CuO} = 40 \text{ g.}$$

Xét phản ứng hai chất tác dụng với nhau theo phương trình phản ứng hóa học :

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Theo phản ứng trên cứ 100 g $CaCO_3$ tác dụng vừa đủ với 73 g axit clohydric. Đương lượng gam của $CaCO_3$ là 50 g. Đương lượng gam của HCl là 36,5 g

$$\frac{100}{50} = \frac{73}{36,5} = 2.$$

Như vậy rõ ràng là khối lượng giữa các chất tác dụng và đương lượng gam của chúng có quan hệ tỷ lệ thuận.

Quan hệ này chính là định luật đương lượng Dalton. Các chất tác dụng với nhau theo những khối lượng tỷ lệ với đương lượng của chúng (hay đương lượng gam của chúng)

$$\frac{Đ_A}{Đ_B} = \frac{m_A}{m_B} \text{ hoặc } \frac{N_A}{N_B} = \frac{m_A}{m_B} \qquad (0.3)$$

m_A, m_B – khối lượng tác dụng của hai chất A, B.

Định luật đương lượng cho phép tính khối lượng của một trong hai chất tác dụng khi biết đương lượng của chúng và khối lượng của chất tác dụng kia.

Ví dụ, tính số gam magie cần thiết tác dụng hết với 1,6g oxy. Biết $Đ_{Mg} = 12$; $Đ_O = 8$.

$$\frac{Đ_O}{Đ_{Mg}} = \frac{1,6}{m_{Mg}} \longrightarrow m_{Mg} = \frac{1,6 \cdot 1,2}{8} = 2,4g$$

BÀI TẬP

1) 5,6 g sắt tác dụng vừa đủ với 3,2 g lưu huỳnh. Tính đương lượng của sắt và sắt sunfua. Cho biết đương lượng của lưu huỳnh là 16.

2) Xác định đương lượng của nguyên tố A trong hai oxyt. Oxyt thứ nhất chứa 22,23% oxy. Oxyt thứ hai chứa 30% oxy.

3) Tính đương lượng của $KMnO_4$ trong các phản ứng oxy hóa khử sau:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O \quad (1)$$

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH \quad (2)$$

4) Tính đương lượng của $CaCl_2$ và $Ca_3(PO_4)_2$ theo các phản ứng sau:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl \quad (1)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 = 2CaHPO_4 + CaSO_4 \quad (2)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + {}_2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + {}_2CaSO_4 \quad (3)$$

5) Tính đương lượng của nitơ trong các hợp chất sau: $NaNO_3$, N_2O, NO_2.

Hãy cho nhận xét về đương lượng của nguyên tố.

6) 0,2 g oxy hoặc 3,17 g một trong các halogen tác dụng vừa đủ với cùng một lượng kim loại. Tính đương lượng của halogen đó và cho biết nó là halogen gì?

CHƯƠNG I

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1.1. LỊCH SỬ CỦA THUYẾT CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Đầu thế kỷ thứ XIX nguyên tử được gọi là phần tử không thể phân chia được. Đến cuối thế kỷ thứ XIX, những phát minh khoa học như sự phát hiện ra điện tử, hiện tượng phóng xạ tự nhiên, ... đã chứng tỏ nguyên tử có cấu tạo phức tạp.

Năm 1903, Thomson nhà vật lý học người Anh đã đưa ra mẫu nguyên tử gồm các ion tích điện dương và các điện tử gọi là thuyết ion – điện tử. Theo ông, mỗi nguyên tử gồm các ion tích điện dương trong đó có các điện tử xâm nhập vào đủ để đảm bảo tính trung hòa điện. Mẫu ion điện tử không giải thích được hiện tượng bức xạ α qua lá kim loại mỏng mà Rutherford đã thực hiện để kiểm tra giả thiết của Thomson.

Khi bức xạ α qua lá kim loại mỏng, đại đa số các hạt α qua lá kim loại không bị lệch hướng, một số rất ít bị bật trở lại.

Thí nghiệm chứng tỏ nguyên tử có độ rỗng rất lớn, hạt tích điện dương có kích thước rất nhỏ. Chỉ khi hạt α va chạm vào hạt tích điện dương nó mới bị bật trở lại. Trên cơ sở này Rutherford đã xây dựng mẫu nguyên tử kiểu hành tinh mang tên ông có nội dung như sau :

– Mỗi nguyên tử gồm một hạt nhân tích điện dương có kích thước rất nhỏ (bán kính cỡ 10^{-15} m) so với kích thước nguyên tử (bán kính nguyên tử cỡ 10^{-10} m), nhưng nó là nơi tập trung

hầu hết khối lượng của nguyên tử. Xung quanh hạt nhân có các điện tử chuyển động trên các quỹ đạo khác nhau ;

- Nguyên tử trung hòa điện nên số điện tử có trong nguyên tử bằng trị số điện tích hạt nhân nguyên tố ;

- Hạt nhân nguyên tử nhẹ nhất là hydro gồm một proton ${}_1H^1$. $m_p = 1{,}67.20^{-27}$ kg ; $m_e = 9{,}11.10^{-31}$ kg ; $m_p = 1836\ m_e$.

Mẫu Rutherford không giải thích được tính bền của nguyên tử. Khi điện tử chuyển động trong trường hạt nhân, theo thuyết điện động học thì hệ sẽ bức xạ năng lượng liên tục ; kết quả điện tử sẽ chuyển động trên đường xoắn ốc, cuối cùng rơi vào hạt nhân.

Năm 1913 Bohr dựa trên giả thiết lượng tử năng lượng của Planck (1900) ông đã đưa ra mẫu nguyên tử mang tên ông. Mẫu nguyên tử Bohr về nguyên tử hydro gồm ba định đề :

1) Trong nguyên tử, điện tử chỉ chuyển động trên những quỹ đạo có bán kính xác định tuân theo điều kiện lượng tử :

$$M = m_e \cdot v_n \cdot r_n = n \frac{h}{2\pi} ; \qquad (1.1)$$

trong đó M - mômen động lượng ;

m_e - khối lượng điện tử ;

v_n - vận tốc của điện tử trên quỹ đạo thứ n ;

r_n - bán kính quỹ đạo thứ n ;

n - số nguyên gọi là số lượng tử ;

h - hằng số Planck có giá trị là $6{,}626.10^{-34}$ J.s ;

$h/2\pi$ - đơn vị đo mômen động lượng của hạt.

2) Khi điện tử chuyển động trên các quỹ đạo này nó không bức xạ hoặc hấp thụ năng lượng. Những quỹ đạo này gọi là những quỹ đạo dừng (không ở trạng thái kích thích).

3) Sự hấp thụ hoặc bức xạ năng lượng chỉ khi điện tử chuyển dời từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác. Năng lượng hấp thụ hay bức xạ chỉ bằng một lượng tử năng lượng

$$\sum = \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu, \qquad (1.2)$$

trong đó $\sum$- năng lượng bức xạ của một lượng tử ;

E_2 - trạng thái năng lượng của điện tử ở quỹ đạo cuối;

E_1 - trạng thái năng lượng của điện tử ở quỹ đạo đầu;

h - hằng số Planck ;

ν - tần số bức xạ.

Thuyết Bohr về nguyên tử thỏa mãn được đối với nguyên tử hydro. Nó cho phép tính được bán kính nguyên tử hydro, năng lượng ion hóa và giải thích được quang phổ vạch của nguyên tử hydro.

Thật vậy từ điều kiện lượng tử hóa mômen động lượng :

$$\upsilon_n = n \frac{h}{2\pi . m_e . r_n}.$$

Khi điện tử chuyển động trên quỹ đạo dừng thì lực hướng tâm và lực ly tâm tác dụng lên điện tử cân bằng nhau:

$$f_{ht} = \frac{e^2}{r_n^2} = f_{lt} = \frac{m_e \upsilon_n^2}{r_n}$$

$$\upsilon_n^2 = \frac{e^2}{r_n . m_e} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r_n^2}$$

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e . e^2}. \qquad (1.3)$$

trong đó e - điện tích của điện tử, $|e| = 4{,}8 . 10^{-10}$ CGSE.

Thay các giá trị của h, m_e, π, e vào công thức trên, với $n = 1$ ta thu được $r_1 = 0{,}53.10^{-10}$ m.

Năng lượng quỹ đạo E_n tính như sau :

$$E_n = E_đ + U,$$

U - thế năng của điện tử trên quỹ đạo ;

$E_đ$ - động năng của điện tử

$$E_đ = \frac{m_e \upsilon_n^2}{2} = \frac{e^2}{2r_n}$$

$$U = -\frac{e^2}{r_n^2} \cdot r_n = -\frac{e^2}{r_n}$$

$$E_n = \frac{e^2}{2r_n} - \frac{e^2}{r_n} = -\frac{e^2}{2r_n}$$

Thay giá trị r_n vào biểu thức trên

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \quad (1.4)$$

Các đại lượng π, m_e, e, h là hằng số, nên E_n tỷ lệ với n

n	1	2	3	4	5
$r_n.10^{-10}$	0,53	2,12	4,77	5,48	13,25
E_n , eV	−13,6	−3,4	−1,51	−0,85	−0,50
Ký hiệu	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*

Những dữ kiện thu được về nguyên tử hydro phù hợp với thực nghiệm. Tuy nhiên thuyết cấu tạo nguyên tử của Borh đã buộc phải chấp nhận điều kiện lượng tử hóa mômen động lượng của điện tử. Sự ra đời của cơ học lượng tử vào những năm hai mươi của thế kỷ XX đã giải đáp được dễ dàng vấn đề này.

1.2. THUYẾT CẤU TẠO NGUYÊN TỬ HIỆN ĐẠI

1.2.1. Những cơ sở của cơ học lượng tử

Thuyết cấu tạo nguyên tử hiện đại dựa trên bản chất sóng và hạt của các vi thể giống như bản chất của ánh sáng. Khoa học nghiên cứu sự chuyển động của các vi thể gọi là cơ học lượng tử.

Đặt nền móng cho ngành cơ học này là các nhà vật lý : De Broglie người Pháp, Heisenberg người Đức, Schrödinger người Áo, v.v.

1.2.1.1. Giả thuyết De Broglie (1924)

Cũng như ánh sáng, các vi thể cũng có bản chất sóng – hạt. Bản chất sóng được biểu thị bằng các đại lượng : độ dài sóng

λ tần số sóng ν. Bản chất hạt biểu thị qua đại lượng khối lượng m và vận tốc chuyển động v của các vi thể. Các đại lượng này liên hệ với nhau bằng biểu thức De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{1.5}$$

trong đó h – hằng số Planck;

v – vận tốc chuyển động của hạt;

m – khối lượng của hạt;

λ – độ dài sóng.

Giả thuyết De Broglie đã được thực nghiệm chứng minh bằng sự nhiễu xạ, sự giao thoa của dòng điện tử, dòng nơtron, dòng proton,... và đã được ứng dụng để nghiên cứu cấu tạo chất.

Phù hợp với giả thuyết này, độ dài sóng của điện tử có khối lượng $m_e = 9{,}1.10^{-31}$ kg, chuyển động với vận tốc $2{,}2.10^6$ m/s:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}625 \,.\, 10^{-34}\,\text{J.s}}{9{,}1 \,.\, 10^{-31}\text{kg} \,.\, 2{,}2 \,.\, 10^6\,\text{m/}s} = 3{,}3 \,.\, 10^{-10}\ \text{m}.$$

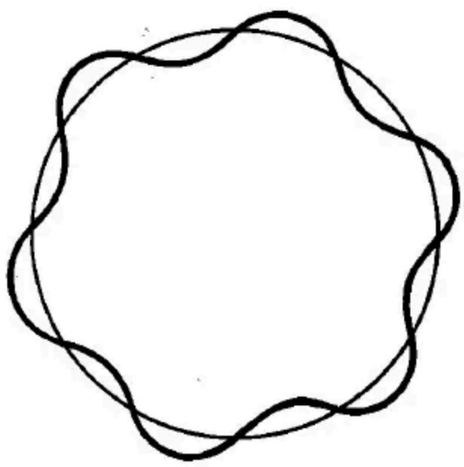
Đối với vật thể lớn như quả cầu có khối lượng 1 kg, chuyển động với vận tốc 10^3 m/s thì độ dài sóng của chuyển động rất nhỏ, không đáng kể:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}625 \,.\, 10^{-34}\,\text{J.s}}{1\,\text{kg} \,.\, 10^3\text{m/s}} = 6{,}625 \,.\, 10^{-37}\text{m}$$

Như vậy độ dài sóng của chuyển động điện tử tương đối đáng kể với kích thước nguyên tử. Nhưng độ dài sóng chuyển động của vĩ thể rất nhỏ so với kích thước của nó, nên chuyển động của các vĩ thể tuân theo cơ học cổ điển của Newton.

Từ giả thuyết De Broglie dễ dàng suy ra điều kiện lượng tử của Bohr về mômen động lượng khi chấp nhận chuyển động của điện tử trong một chu vi kín chứa số nguyên lần độ dài sóng (tính chất của sóng đứng, hình 1.1):

$$n\lambda = 2\pi r.$$



Hình 1.1. Số nguyên lần bước sóng trong một chu vi kín

Đặt điều kiện trên vào biểu thức De Broglie

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n} = \frac{h}{mv} ,$$

$$m.v.r = n \frac{h}{2\pi} . \qquad (1.6)$$

1.2.1.2. Nguyên lý bất định Heisenberg (1925)

Một quá trình sóng là dao động tuần hoàn trong môi trường liên tục. Trong khoảng không gian rộng người ta có thể xác định chính xác đồng thời cả độ dài sóng và vận tốc lan truyền của sóng. Nhưng trong không gian rất nhỏ như nguyên tử, Heisenberg đã chứng minh được rằng : không thể đồng thời xác định chính xác tọa độ của điện tử và vận tốc chuyển động của nó (hoặc động lượng $p = mv$).

Về mặt toán học nguyên lý bất định được công thức hóa như sau :

$$\Delta x.\Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m} , \qquad (1.7)$$

hay $$\Delta x.\Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi},$$

Δx, Δv_x, Δp_x – những sai số về tọa độ, vận tốc, động lượng theo phương x.

Thật vậy nếu vận tốc của điện tử xác định chính xác đến 1 m/s thì sai số tọa độ Δx :

$$\Delta x = \frac{h}{2\pi.m.\Delta v_x} = \frac{6{,}625.10^{-34}\ \text{Js}}{9{,}1.10^{-31}\ \text{kg}\ .\ 3{,}14.1\ \text{m/s}} = 0{,}2.10^{-3}\ \text{m}.$$

Δx rất lớn so với bán kính nguyên tử.

Như thế điện tử rơi ra ngoài trường hạt nhân của nguyên tử. Điều đó không thể chấp nhận được.

Đối với vĩ thể tỷ lệ h/m rất nhỏ, nên tích $\Delta x.\Delta v_x$ rất nhỏ ; do đó sự xác định đồng thời tọa độ và vận tốc có độ chính xác rất cao. Điều này phù hợp với cơ học cổ điển.

Ví dụ : một vật nặng 1 kg chuyển động với sai số vận tốc là 0,1 m thì sai số tọa độ là

$$\Delta x = \frac{h}{2\pi.m.\Delta v_x} = \frac{6{,}625.10^{-34}\ \text{Js}}{3{,}14.1\ \text{kg}\ .\ 0{,}1\ \text{m}} = 2.10^{-33}\ \text{m}.$$

Như vậy sự sai số tọa độ rất nhỏ.

1.2.1.3. Đám mây điện tử

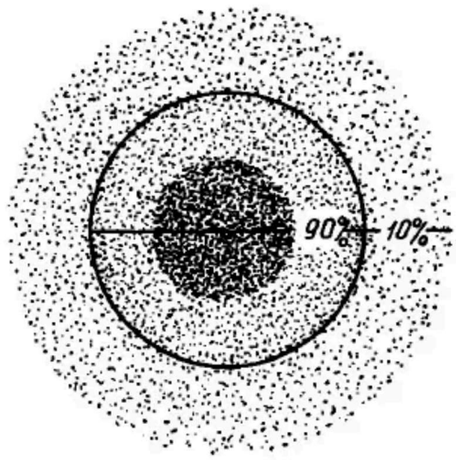
Do bản chất sóng của điện tử và căn cứ vào nguyên lý bất định thấy rằng trạng thái của điện tử trong nguyên tử không cho phép xác định chính xác tọa độ của điện tử tức là không vẽ được quỹ đạo chuyển động của điện tử xung quanh hạt nhân nguyên tử một khi xác định chính xác năng lượng của điện tử. Tuy nhiên có thể xác định được xác suất lưu lại của điện tử ở một vị trí hoặc trong một thể tích nguyên tố dV xung quanh hạt nhân.

Giả sử, ở thời điểm nào đó chúng ta đã chụp ảnh vị trí của điện tử trong không gian ba chiều xung quanh hạt nhân nguyên tử. Ở bức ảnh này ghi vị trí điện tử có mặt ở dạng điểm.

TRƯỜNG ĐHDL HẢI PHÒNG
THƯ VIỆN
SỐ 2-7409

Chúng ta chụp hàng nghìn bức ảnh qua những thời điểm liên tiếp. Tập hợp tất cả những bức ảnh này thành một bức ảnh chung về sự xuất hiện điện tử trong không gian nguyên tử thì thu được sự phân bố đám mây điện tích âm xung quanh hạt nhân. Mật độ điểm tương ứng tỷ lệ với xác suất có mặt của điện tử. Tất nhiên đám mây điện tử là phần không gian xung quanh hạt nhân có mật độ các điểm đông đặc nhất nghĩa là điện tử lưu lại nhiều nhất.

Đám mây điện tử là miền không gian xung quanh hạt nhân được giới hạn bởi bề mặt đồng xác suất, xác suất có mặt của điện tử ở miền không gian này bằng 90 %. Đám mây điện tử còn gọi là orbitan, đó là mẫu trạng thái của điện tử trong nguyên tử theo cơ học lượng tử. Hình 1.2 mô tả đám mây điện tử của nguyên tử hydro.



Hình 1.2. Đám mây điện tử của nguyên tử hydro

1.2.1.4. Hàm số sóng và phương trình sóng Schrödinger

Cơ học lượng tử mô tả sự chuyển động của điện tử trong nguyên tử bằng hàm số sóng ψ gọi là hàm số orbitan.

$$\psi = \psi(x, y, z),$$

x, y, z – tọa độ của vị trí điện tử có mặt.

Ý nghĩa của hàm số sóng là ψ^2 đặc trưng cho xác suất có mặt của điện tử ở một điểm đã cho trong không gian nguyên tử. Đại lượng dW là xác suất có mặt của điện tử trong thể tích nguyên tố dV

$$dW = \psi^2 dV. \qquad (1.8)$$

Lấy tích phân trong toàn không gian nguyên tử

$$W = \int dW = \int \psi^2 dV = 1 , \qquad (1.9)$$

W- xác suất lưu lại của điện tử trong toàn không gian nguyên tử nên nó có giá trị bằng đơn vị. Đó là điều kiện chuẩn hóa.

Hàm số sóng ψ là nghiệm của phương trình Schrödinger[4] :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2\psi + (E - U)\psi = 0 \qquad (1.10)$$

$$\nabla^2\psi = \frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} .$$

trong đó m_e – khối lượng điện tử ;

h – hằng số Planck ;

E – năng lượng toàn phần ;

U – thế năng của điện tử.

Số hạng thứ nhất của phương trình là động năng của điện tử.

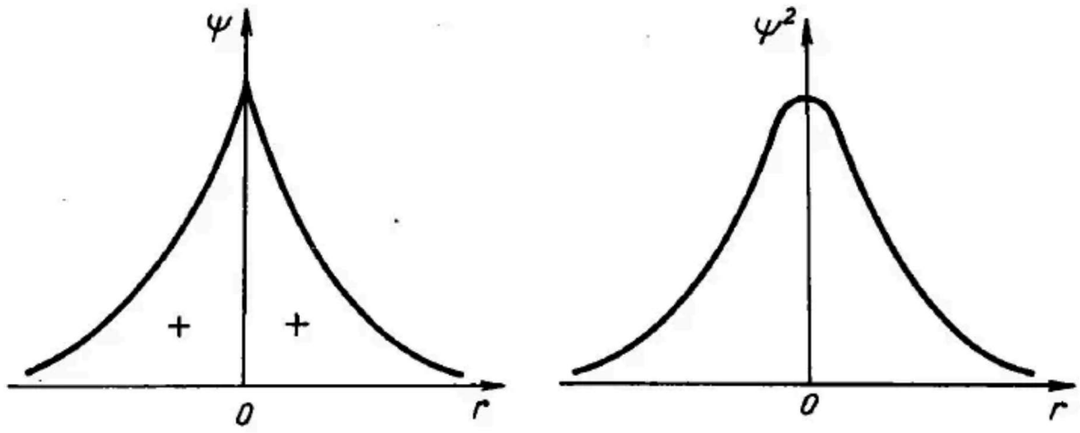
Hàm số sóng ψ chỉ thu được khi đưa vào phương trình sóng những giá trị tương ứng của năng lượng toàn phần xác định :

E_1	E_2	E_3	...	E_n
ψ_1	ψ_2	ψ_3	...	ψ_n

ψ có giá trị âm hoặc dương, nó mô tả biên độ dao động sóng xác suất lưu lại của điện tử theo thời gian.

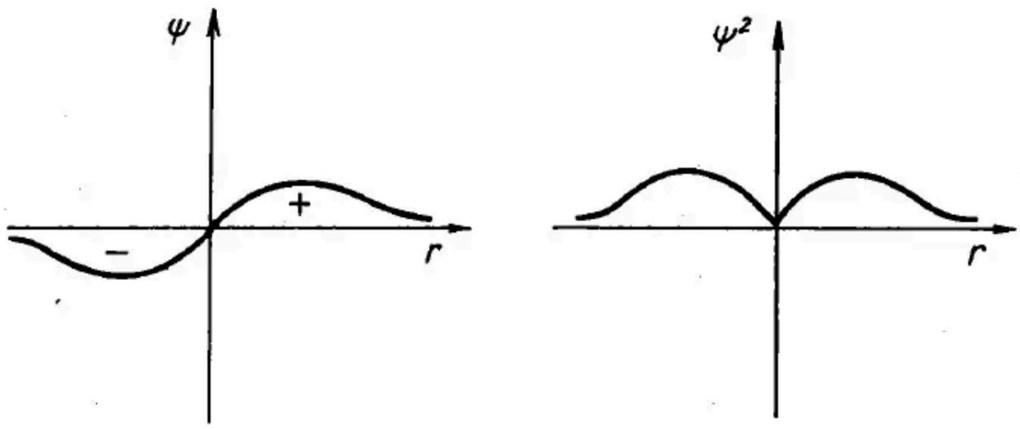
Hình 1.3 và hình 1.4 là đồ thị thay đổi của ψ và ψ^2 đối với điện tử trong nguyên tử hydro phụ thuộc vào khoảng cách từ hạt nhân đến một vị trí xác định trong không gian nguyên tử tương ứng với giá trị năng lượng E khác nhau.

Trong hình 1.3, đường cong của hàm ψ không phụ thuộc vào chiều của số đo bán kính r, nghĩa là đám mây điện tử có đối xứng cầu. Đường cong hàm ψ khi đó ở phía trên trục x và luôn luôn dương. Đường cong ψ^2 cũng luôn luôn dương. Đường cong hàm ψ trong hình 1.4 biểu thị điện tử khi ở trạng thái kích



Hình 1.3. Đồ thị hàm ψ và ψ^2 đối với điện tử của nguyên tử hydro ở trạng thái năng lượng thấp nhất

thích, nó có giá trị dương theo chiều mũi tên, còn theo chiều ngược lại nó có giá trị âm. ψ^2 luôn luôn có giá trị dương. Ở gốc tọa độ ψ, ψ^2 đều triệt tiêu. Đám mây điện tử dọc theo trục x còn trên mặt phẳng yz vuông góc với trục này có xác suất lưu lại của điện tử bằng không.



Hình 1.4. Đồ thị hàm số sóng ψ và ψ^2 của nguyên tử hydro khi điện tử ở trạng thái kích thích

1.2.2. Những orbitan nguyên tử

Hàm số orbitan ψ là hàm đơn trị, liên tục, nó phụ thuộc vào giá trị của các dãy số gọi là các số lượng tử n, l, m.

Số lượng tử n: là số lượng tử chính, có giá trị nguyên dương: 1, 2, 3, 4, ..., n.

Số lượng tử l: là số lượng tử phụ hay là số lượng tử orbitan. Tương ứng với giá trị của n xác định có n giá trị của l, l là những số nguyên dương hoặc bằng không và nhỏ hơn hoặc bằng $n - 1$:

$$l\text{: } 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ n-1.$$

Số lượng tử m: là số lượng tử từ. Tương ứng với một giá trị của l xác định sẽ có $2l + 1$ giá trị nguyên của m: $+l \geqslant m \geqslant -l$.

Như vậy mỗi orbitan được đặc trưng bởi một hàm $\psi_{(n,l,m)}$.

● Ý nghĩa của số lượng tử chính n: đặc trưng cho mức năng lượng của orbitan. Đối với nguyên tử hyđro:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} = -13{,}6\frac{1}{n^2}\ ,\quad \text{eV}$$

m_e – khối lượng điện tử;
e – điện tích;
h – hằng số Planck;
n – số lượng tử chính.

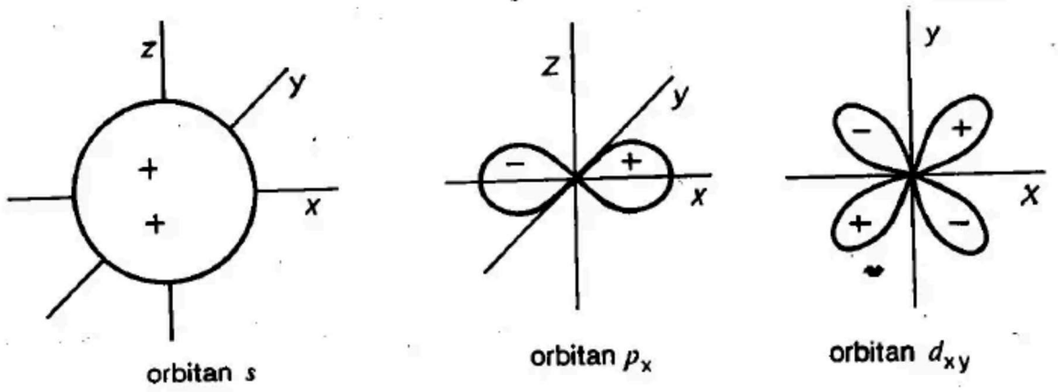
Như vậy n càng lớn thì E_n càng lớn (xem trong mẫu nguyên tử Bohr).

● Ý nghĩa số lượng tử orbitan l: đặc trưng cho hình dạng orbitan (hình 1.5) và mômen động lượng orbitan. Nghĩa là mỗi giá trị của l, orbitan có hình dạng xác định và mômen động lượng orbitan có giá trị xác định:

$$\mu = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l\,(l)+1)} \qquad (1.11)$$

μ – mômen động lượng orbitan;
h – hằng số Planck.

l	0	1	2	3
μ	$\frac{h}{2\pi}\sqrt{0}$	$\frac{h}{2\pi}\sqrt{2}$	$\frac{h}{2\pi}\sqrt{6}$	$\frac{h}{2\pi}\sqrt{12}$
Ký hiệu orbitan	s	p	d	f
Hình dạng	Hình cầu	Hình quả tạ đôi	Hình hoa 4 cánh	Hình phức tạp



Hình 1.5. Các hình dạng orbitan

• Ý nghĩa của số lượng tử từ m: đặc trưng cho sự định hướng của orbitan trong không gian (hình 1.6). Nói cách khác nó đặc trưng cho hình chiếu của vectơ mômen động lượng orbitan theo phương z:

$$\mu_z = \frac{h}{2\pi} m \ , \tag{1.12}$$

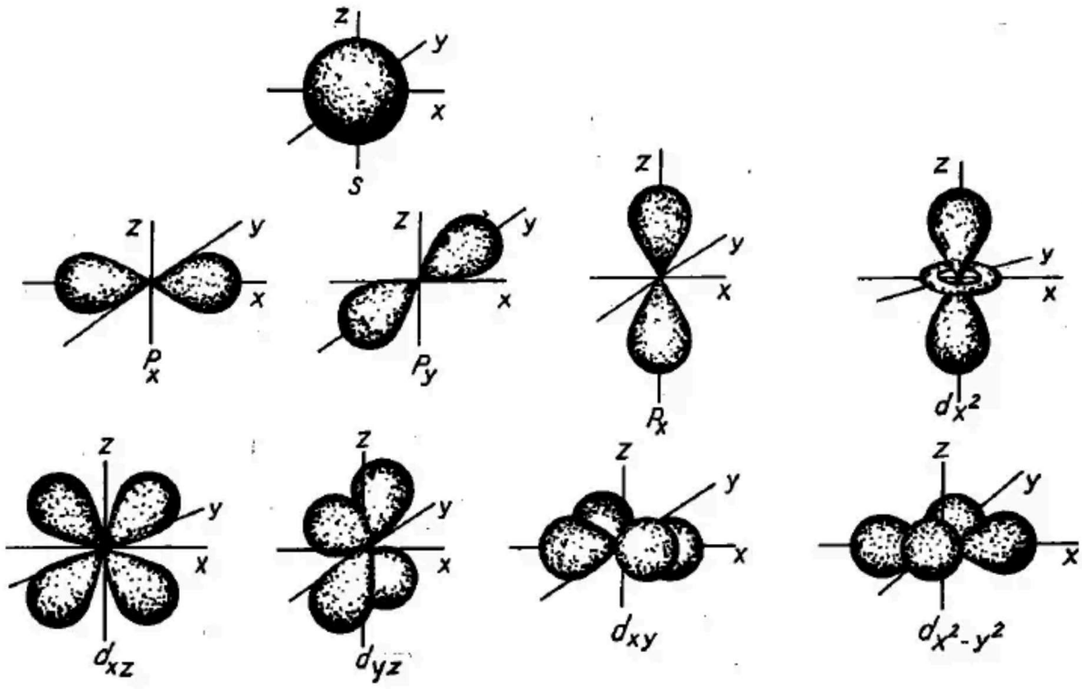
μ_z – hình chiếu của vectơ mômen động lượng orbitan theo phương z

m	0	± 1	± 2	± 3	...	$\pm l$
μ_z	0	$\pm \frac{h}{2\pi}$	$\pm 2\frac{h}{2\pi}$	$\pm 3\frac{h}{2\pi}$	...	$\pm l\frac{h}{2\pi}$

Số giá trị của số lượng tử từ phụ thuộc vào giá trị của số lượng tử phụ l

l	m	*Số orbitan*
0	0	1
1	(−1, 0, 1)	3
2	(−2 −1 0 1 2)	5
3	(−3 −2 −1 0 1 2 3)	7

Như vậy trạng thái s có 1 orbitan ; trạng thái p có 3 orbitan là p_x, p_y, p_z ; trạng thái d có 5 orbitan là $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (hình 1.6).



Hình 1.6. Sự định hướng của các orbitan *s*, *p*, *d* trong nguyên tử

– *Số lượng tử spin* : ngoài ba số lượng tử đặc trưng cho orbitan, điện tử còn có bậc tự do thứ tư là sự chuyển động quay xung quanh trục riêng của nó. Chuyển động này gọi là chuyển động spin đặc trưng bởi mômen động lượng spin $\vec{M}_s$:

$$|M_s| = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} . \qquad (1.13)$$

Hình chiếu của mômen động lượng spin $\vec{M}_s$ theo phương Z có hai giá trị :

$$-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} \quad \text{và} \quad +\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}.$$

Như vậy số lượng tử spin có hai giá trị

$$S = -\frac{1}{2} \text{ và } S = +\frac{1}{2}.$$

Các số lượng tử n, l, m, S đặc trưng hoàn toàn cho trạng thái chuyển động của điện tử. Trong đó sự chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử đặc trưng bởi hàm $\psi_{(n,l,m)}$. Sự chuyển động xung quanh trục riêng biểu thị bằng số lượng tử S. Orbitan của điện tử xác định bởi $\psi_{(n,l,m)}$ biểu diễn bằng một ô vuông □. Nói cách khác mỗi orbitan đặc trưng bởi một bộ giá trị xác định của n, l, m.

1.3. NGUYÊN TỬ CÓ NHIỀU ĐIỆN TỬ

Mỗi điện tử trong nguyên tử có nhiều điện tử chịu tác dụng đồng thời của hạt nhân nguyên tử và của các điện tử còn lại.

Tác dụng hút của hạt nhân với điện tử đặc trưng bởi thế năng hút :

$$U_h = -\frac{Ze^2}{r^2}.r = -\frac{Ze^2}{r}, \tag{1.14}$$

trong đó Z – điện tích hạt nhân ;

r – khoảng cách từ hạt nhân đến điện tử khảo sát ;

e – điện tích của điện tử.

Tác dụng đẩy của các điện tử còn lại với điện tử đang xét đặc trưng bởi thế năng đẩy :

$$U_đ = n\frac{e^2}{r_i}, \tag{1.15}$$

trong đó e – điện tích của điện tử ;

r_i – khoảng cách giữa điện tử i với điện tử nghiên cứu;

n – số điện tử tương tác với điện tử nghiên cứu.

Kết quả của sự tương tác đẩy giữa các điện tử làm giảm lực hút giữa hạt nhân với điện tử nghiên cứu.

Sự làm giảm tác dụng hút này gọi là hiệu ứng chắn S_c. Hạt nhân tương tác với điện tử nghiên cứu thực tế chỉ với điện tích là Z' được gọi là điện tích hạt nhân hữu dụng:

$$Z' = Z - S_c. \qquad (1.16)$$

Các điện tử ở mức năng lượng bên ngoài có hiệu ứng chắn lớn hơn các điện tử ở mức trong. Mặt khác theo quan điểm của cơ học lượng tử, điện tử có mặt ở mọi nơi trong không gian xung quanh hạt nhân nguyên tử nên các điện tử ở mức năng lượng ngoài cùng cũng xâm nhập vào các mức năng lượng bên trong gần hạt nhân. Sự xâm nhập này làm tăng lực liên kết giữa điện tử với hạt nhân được gọi là hiệu ứng xâm nhập. Trong cùng một mức năng lượng, các điện tử có hiệu ứng xâm nhập giảm theo thứ tự $s > p > d$, ...

Khác với nguyên tử hydro, trong nguyên tử có nhiều điện tử trạng thái năng lượng của điện tử phụ thuộc vào tổng số hai số lượng tử n và l.

Bằng thực nghiệm nghiên cứu quang phổ nguyên tử và đối chiếu với bảng hệ thống tuần hoàn nhà vật lý Nga Kleckovsky đã rút ra quy tắc sau :

Trong nguyên tử nhiều điện tử, năng lượng của mỗi điện tử phụ thuộc vào tổng giá trị của hai số lượng tử n, l. Tổng này càng lớn thì trạng thái năng lượng của điện tử càng lớn. Nếu hai phân mức có tổng n + l bằng nhau thì phân mức nào có giá trị của số lượng tử chính lớn hơn sẽ có năng lượng cao hơn.

Theo quy tắc này, dãy năng lượng của điện tử trong nguyên tử nhiều điện tử viết như sau :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p.$$

Theo dãy này $3p$ và $4s$ có tổng số $n + l = 4$; phân mức $4s$ có năng lượng cao hơn $3p$ vì $4s$ có $n = 4$, còn 3p có $n = 3$;

phân mức $4s < 3d$ vì phân mức $4s$ có $n + l = 4 + 0 = 4$; còn phân mức $3d$ có $n + l = 3 + 2 = 5$.

Sự phân bố điện tử vào các phân mức tuân theo nguyên lý vững bền có nội dung như sau :

Trạng thái có năng lượng thấp nhất là bền nhất. nên khi các điện tử phân bố xung quanh hạt nhân nguyên tử theo thứ tự dãy năng lượng từ thấp đến cao. Chỉ khi bão hòa phân mức có năng lượng thấp. nhất xong rồi mới phân bố vào phân mức năng lượng cao hơn.

Số điện tử bão hòa vào các phân mức được xác định theo nguyên lý Pauli có nội dung như sau :

Trong nguyên tử không thể có hai điện tử có cùng giá trị cả bộ bốn số lượng tử. Hai điện tử trong nguyên tử chỉ có thể trùng nhau về giá trị của ba số lượng tử, số lượng tử còn lại phải khác nhau.

Ví dụ : Nếu trong nguyên tử nào đó có hai điện tử e_a và e_b có cùng giá trị của ba số lượng tử n, l, m thì số lượng tử spin phải khác nhau :

Số lượng tử	n	l	m	s
e_a	1	0	0	$+\frac{1}{2}$
e_b	1	0	0	$-\frac{1}{2}$

Như trên ta đã biết orbitan được xác định bằng một bộ gồm ba số lượng tử n, l, m. Từ ví dụ trên ta thấy rõ ràng một orbitan có tối đa là hai điện tử có giá trị số lượng tử spin ngược dấu nhau là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

Mỗi điện tử được ký hiệu bằng một mũi tên, như vậy ta có ba loại orbitan

orbitan trống
không có điện tử

orbitan
đơn điện tử

orbitan
bão hòa điện tử

Mũi tên hướng lên trên ứng với $S = \frac{1}{2}$.

Mũi tên hướng xuống dưới ứng với $S = -\frac{1}{2}$.

Số orbitan trong một phân mức (nghĩa là có cùng hình dạng) tương ứng với số giá trị của số lượng tử m trong phân mức đó, tức là có $(2l + 1)$ orbitan. Như vậy mỗi phân mức có số điện tử tối đa

$$L_e = (2l + 1)2 , \qquad (1.17)$$

phân mức s : $l = 0$, tối đa sẽ có $(2.0 + 1)2 = 2e$,
phân mức p : $l = 1$ tối đa sẽ có $[(2.1) + 1]2 = 6e$,
phân mức d : $l = 2$ tối đa sẽ có $[(2.2) + 1]2 = 10e$,
phân mức f : $l = 3$ tối đa sẽ có $[(2.3) + 1]2 = 14e$.

Trong một mức năng lượng thứ n (số lượng tử chính) có n giá trị của số lượng tử phụ l, tức là có n phân mức (với l có giá trị từ 0, 1, 2, 3, ..., $n - 1$).

Như vậy $(2l + 1)\ 2$ là số hạng tổng quát của một cấp số cộng mà số hạng thứ nhất có $l = 0$

$$U_1 = (2l + 1)2 = (2.0 + 1)2 = 2$$

và số hạng thứ n là :

$$U_n = (2l + 1)2 = [2(n - 1) + 1]2 = 4n - 2$$

Tổng các số hạng của cấp số cộng có n số hạng là :

$$S = \left(\frac{u_1 + u_n}{2}\right) n = n\left(\frac{2 + 4n - 2}{2}\right) = 2n^2.$$

Gọi N_e là số điện tử tối đa có cùng một mức năng lượng (trong một lớp điện tử thứ n)

$$N_e = 2n^2 \qquad (1.18)$$

$n = 1$, lớp K có $2 \times 1^2 = 2e$,
$n = 2$, lớp L có $2 \times 2^2 = 8e$,
$n = 3$, lớp M có $2 \times 3^2 = 18e$.

1.4. CÁCH BIỂU DIỄN CẤU HÌNH ĐIỆN TỬ CỦA NGUYÊN TỬ CÓ NHIỀU ĐIỆN TỬ

Cấu hình điện tử của nguyên tử có nhiều điện tử có thể biểu diễn bằng một trong hai cách sau đây.

Cách thứ nhất : Biểu diễn theo phân mức hay còn gọi là phân lớp (gồm các điện tử có cùng dạng orbitan và kích thước cùng trạng thái năng lượng).

Trước hết viết dãy năng lượng nguyên tử, sau đó ghi số điện tử có thể có vào phía trên bên phải ký hiệu phân mức tuân theo nguyên lý vững bền và nguyên lý Pauli.

Ví dụ : Cấu hình điện tử của nguyên tử có trị số điện tích hạt nhân $Z = 7$, có $7e$ viết như sau :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^3.$$

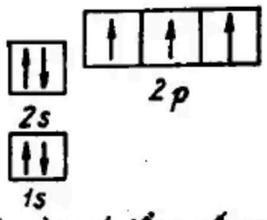
Cấu hình điện tử của nguyên tử có $Z = 25$, có $25e$ viết như sau :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5.$$

Cách thứ hai : Biểu diễn theo orbitan. Trước hết viết cấu hình điện tử của nguyên tử theo phân mức rồi viết các orbitan theo phân mức. Các điện tử phân bố vào các orbitan của phân mức năng lượng tuân theo quy tắc Hund : *Điện tử phân bố vào phân mức có nhiều orbitan phải thực hiện sao cho có tổng số giá trị của số lượng tử spin là cực đại,* tức là sao cho có nhiều điện tử độc thân nhất.

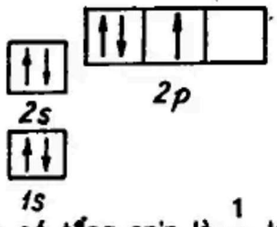
Ví dụ : Nguyên tố có $Z = 7$, có $7e$ biểu diễn như sau :

Cách thứ nhất



Cách này có tổng số spin là $\frac{1}{2} \cdot 3 = \frac{3}{2}$, tuân theo quy tắc Hund

Cách thứ hai



Cách này có tổng spin là $\frac{1}{2}$, không tuân theo quy tắc Hund

1.5. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN MENDELEEV

Đến đầu thế kỷ thứ XIX những tài liệu thực nghiệm về các chất rất phong phú. Việc phân hạng các nguyên tố hóa học, các đơn chất, các hợp chất trở thành yêu cầu bức thiết. Một trong cách phân hạng đó có ý nghĩa thực tiễn là xếp các nguyên tố thành các nhóm tự nhiên có tính chất hóa học giống nhau : Nhóm halogen, nhóm kim loại kiềm, nhóm kim loại kiềm thổ... Đến thập kỷ sáu nươi của hế kỷ XIX, nhà hóa học Nga Mendeleev đã phát hiện thấy nguyên tử lượng của các nguyên tố hóa học là tính chất cơ bản chi phối các tính chất của các nguyên tố hóa học. Xuất phát từ nguyên tử lượng ông đã lập cho mỗi nguyên tố một bảng trên đó có ghi rõ nguyên tử lượng, ký hiệu hóa học, hóa trị cao nhất của nguyên tố theo hydro, theo oxy, tính chất hóa học của đơn chất, công thức hợp chất : hydrua, oxyt, hydroxyt và tính chất hóa học của chúng. Sau đó ông xếp các bảng theo chiều tăng dần của nguyên tử lượng, ông đã tìm ra định luật tuần hoàn mang tên ông phát biểu như sau : *Tính chất của các nguyên tố, các đơn chất, dạng và tính chất các hợp chất của chúng biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng dần của nguyên tử lượng.*

Dựa trên định luật tuần hoàn của mình, Mendeleev đã bắt đầu phân hạng các nguyên tố, các đơn chất, các hợp chất thành một bảng gọi là Bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev.

Thuyết cấu tạo nguyên tử ra đời đã khẳng định sự đúng đắn của định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn, đồng thời khẳng định trị số điện tích hạt nhân nguyên tử là đại lượng vật lý chi phối tính chất của các nguyên tố hóa học cũng như đơn chất và hợp chất của chúng.

Vấn đề xác định trị số điện tích hạt nhân được nghiên cứu bởi nhà vật lý học Anh, Moseley. Khi nghiên cứu phổ tia X của các kim loại khác nhau ông đã tìm ra định luật sau : *Căn bậc hai của đại lượng nghịch đảo độ dài sóng bức xạ tia X phát ra từ các nguyên tử của các nguyên tố khác nhau tỷ lệ bậc nhất với số thứ tự của nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn :*

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - 1) , \qquad (1.19)$$

trong đó λ– độ dài sóng của vạng phổ đặc trưng ;

Z– số thứ tự của nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn;

a – hằng số đối với mọi nguyên tố.

Định luật Moseley cho phép kiểm tra vị trí của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn và đã khẳng định các trường hợp mà Mendeleev trước đó coi là ngoại lệ thì nay là hoàn toàn hợp lý (Ar đứng trước K, Co đứng trước Ni, Te đứng trước I).

Năm 1927 Chadwick đã dùng bức xạ α bắn phá các kim loại Cu, Ag, Pt và từ kết quả thực nghiệm đã tính toán trị số điện tích hạt nhân của ba nguyên tố này thì thấy rất trùng với số thứ tự của chúng trong bảng hệ thống tuần hoàn :

Nguyên tố	Cu	Ag	Pt
Z	29	47	78
Trị số điện tích hạt nhân	29,3	46,3	77,4

Như vậy số thứ tự của nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn chính là trị số điện tích hạt nhân nguyên tử của nó.

Định luật tuần hoàn Mendeleev ngày nay được phát biểu như sau : *Tính chất của các nguyên tố cũng như các đơn chất, các hợp chất của chúng biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân nguyên tử.*

Vậy trị số điện tích hạt nhân nguyên tử là đại lượng quyết định tính chất của nguyên tố hóa học.

1.6. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

Khi biết trị số điện tích hạt nhân nguyên tử của nguyên tố ta dễ dàng biểu diễn cấu hình điện tử của nguyên tử của nó ở trạng thái cơ bản (không kích thích).

Viết cấu hình điện tử của nguyên tử của các nguyên tố theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân thấy rằng số điện tử của lớp điện tử ngoài cùng (n) lặp đi lặp lại một cách tuần hoàn từ ns^1 đến ns^2np^6 (bảng 1.1).

Bảng 1.1

Chu kỳ	Z	Nguyên tố	Cấu hình điện tử
I	1	H	$1s^1$
	2	He	$1s^2$
II	3	Li	[He] $2s^1$
	4	Be	[He] $2s^2$
	5	B	[He] $2s^2$ $2p^1$
	6	C	[He] $2s^2$ $2p^2$
	7	N	[He] $2s^2$ $2p^3$
	8	O	[He] $2s^2$ $2p^4$
	9	F	[He] $2s^2$ $2p^5$
	10	Ne	[He] $2s^2$ $2p^6$
III	11	Na	[Ne] $3s^1$
	12	Mg	[Ne] $3s^2$
	13	Al	[Ne] $3s^2$ $3p^1$
	14	Si	[Ne] $3s^2$ $3p^2$
	15	P	[Ne] $3s^2$ $3p^3$
	16	S	[Ne] $3s^2$ $3p^4$
	17	Cl	[Ne] $3s^2$ $3p^5$
	18	Ar	[Ne] $3s^2$ $3p^6$
IV	19	K	[Ar] $4s^1$
	20	Ca	[Ar] $4s^2$
	21	Sc	[Ar] $4s^2$ $3d^1$
	22	Ti	[Ar] $4s^2$ $3d^2$
	23	V	[Ar] $4s^2$ $3d^3$
	24	Cr	[Ar] $4s^1$ $3d^5$
	25	Mn	[Ar] $4s^2$ $3d^5$
	26	Fe	[Ar] $4s^2$ $3d^6$
	27	Co	[Ar] $4s^2$ $3d^7$
	28	Ni	[Ar] $4s^2$ $3d^8$
	29	Cu	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$
	30	Zn	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$
	31	Ga	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^1$
	32	Ge	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^2$
	33	As	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^3$
	34	Se	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^4$
	35	Br	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^5$
	36	Kr	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$

Tiếp bảng 1.1

Chu kỳ	Z	Nguyên tố	Cấu hình điện tử
V	37	Rb	[Kr] $5s^1$
	38	Sr	[Kr] $5s^2$
	39	Y	[Kr] $5s^2$ $4d^1$
	40	Zr	[Kr] $5s^2$ $4d^2$
	41	Nb	[Kr] $5s^2$ $4d^3$
	42	Mo	[Kr] $5s^1$ $4d^5$
	43	Tc	[Kr] $5s^2$ $4d^5$
	44	Ru	[Kr] $5s^2$ $4d^6$
	45	Rh	[Kr] $5s^2$ $4d^7$
	46	Pd	[Kr] $5s^2 4d^{10}$
	47	Ag	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$
	48	Cd	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$
	49	In	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^1$
	50	Sn	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^2$
	51	Sb	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^3$
	52	Te	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^4$
	53	I	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^5$
	54	Xe	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^6$
VI	55	Cs	[Xe] $6s^1$
	56	Ba	[Xe] $6s^2$
	57	La	[Xe] $6s^2$ $5d^1$
	58	Ce	[Xe] $6s^2$ $4f^2$ $5d^0$
	59	Pr	[Xe] $6s^2$ $4f^3$ $5d^0$
	60	Nd	[Xe] $6s^2$ $4f^4$ $5d^0$
	61	Pm	[Xe] $6s^2$ $4f^5$ $5d^0$
	62	Sm	[Xe] $6s^2$ $4f^6$ $5d^0$
	63	Eu	[Xe] $6s^2$ $4f^7$ $5d^0$
	64	Gd	[Xe] $6s^2$ $4f^7$ $5d^1$
	65	Tb	[Xe] $6s^2$ $4f^9$ $5d^0$
	66	Dy	[Xe] $6s^2$ $4f^{10}$ $5d^0$
	67	Ho	[Xe] $6s^2$ $4f^{11}$ $5d^0$
	68	Er	[Xe] $6s^2$ $4f^{12}$ $5d^0$
	69	Tm	[Xe] $6s^2$ $4f^{13}$ $5d^0$
	70	Yb	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^0$

Tiếp bảng 1.1

Chu kỳ	Z	Nguyên tố	Cấu hình điện tử
VI	71	Lu	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^1$
	72	Hf	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^2$
	73	Ta	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^3$
	74	W	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^4$
	75	Re	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^5$
	76	Os	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^6$
	77	Ir	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^7$
	78	Pt	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^9$
	79	Au	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$
	80	Hg	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6p^\circ$
	81	Tl	[Xe] $6s^2$ $4f$ $5d$ $6p^1$
	82	Pb	[Xe] $6s^2$ $4f$ $5d$ $6p^2$
	83	Bi	[Xe] $6s^2$ $4f$ $5d$ $6p^3$
	84	Po	[Xe] $6s^2$ $4f$ $5d$ $6p^4$
	85	At	[Xe] $6s^2$ $4f$ $5d$ $6p^5$
	86	Rn	[Xe] $6s^2$ $4f$ $5d$ $6p^6$
VII	87	Fr	[Rn] $7s^1$
	88	Ra	[Rn] $7s^2$
	89	Ac	[Rn] $7s^2$ $6d^1$
	90	Th	[Rn] $7s^2$ $5f^2$ $6d^\circ$
	91	Pa	[Rn] $7s^2$ $5f^3$ $6d^\circ$
	92	U	[Rn] $7s^2$ $5f^4$ $6d^\circ$
	93	Np	[Rn] $7s^2$ $5f^5$ $6d^\circ$
	94	Pu	[Rn] $7s^2$ $5f^6$ d°
	95	Am	[Rn] $7s^2$ $5f^7$ $6d^\circ$
	96	Cm	[Rn] $7s^2$ $5f^8$ $6d^\circ$
	97	Br	[Rn] $7s^2$ $5f^8$ $6d^1$
	98	Cf	[Rn] $7s^2$ $5f^{10}$ $6d^\circ$
	99	Es	[Rn] $7s^2$ $5f^{11}$ $6d^\circ$
	100	Fm	[Rn] $7s^2$ $5f^{12}$ $6d^\circ$
VIII	101	Md	[Rn] $7s^2$ $5f^{13}$ $6d^\circ$
	102	No	[Rn] $7s^2$ $5f^{14}$ $6d^\circ$
	103	Lr	[Rn] $7s^2$ $5f^{14}$ $6d^1$
	104	Kn	[Rn] $7s^2$ $5f^{14}$ $6d^2$
	105	Ns	[Rn] $7s^2$ $5f^{14}$ $6d^3$

Riêng chu kỳ I ở lớp điện tử ngoài cùng là lớp thứ nhất chỉ có hai điện tử đã bão hòa nên chỉ có hai nguyên tố. Ở các chu kỳ tiếp theo số điện tử lớp ngoài cùng đều biến thiên từ 1 đến 8 ($ns^1 \div ns^2np^6$).

Vậy chu kỳ là dãy nguyên tố xếp theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân, bắt đầu là nguyên tố có một điện tử ở lớp ngoài cùng (ns^1) kết thúc là nguyên tố có 8 điện tử ở lớp ngoài cùng (ns^2 np^6).

Các nguyên tố trong cùng chu kỳ có số lớp ở vỏ điện tử bằng nhau đúng bằng số thứ tự chu kỳ (bảng 1.2).

Bảng hệ thống tuần hoàn có bảy chu kỳ. Chu kỳ I, II, III là các chu kỳ nhỏ. Các chu kỳ IV, V, VI, VII là các chu kỳ lớn, có số nguyên tố nhiều hơn (18 hoặc 32 nguyên tố). Ở chu kỳ VI và chu kỳ VII mỗi chu kỳ có 14 nguyên tố mà điện tử đang phân bố vào phân lớp $(n - 2)f$ (gọi là các nguyên tố *f*). Tính chất hóa học của các nguyên tố *f* rất giống nhau vì sự khác nhau về số điện tử ở lớp thứ ba kể từ ngoài vào không ảnh hưởng đến tính chất hóa học của nguyên tố.

Trong bảng hệ thống tuần hoàn các chu kỳ xếp sắp dưới nhau lần lượt từ trên xuống dưới từ chu kỳ I đến chu kỳ VII.

Các nguyên tố có cấu hình điện tử giống nhau xếp trong cùng một cột gọi là nhóm. Bảng hệ thống tuần hoàn theo kiểu bán dài có 18 cột tạo thành 16 nhóm, nhóm VIIIB có ba cột (bảng 1.2).

Các nguyên tố mà số điện tử ngoài cùng *ns, np* bằng số thứ tự nhóm gọi là nhóm A (ở bảng ngắn gọi là phân nhóm chính).

Các nguyên tố mà điện tử đang phân bố vào phân lớp *s* của lớp ngoài cùng *ns* gọi là nguyên tố *s*. Các nguyên tố có số điện tử đang phân bố vào phân lớp *np* lớp ngoài cùng gọi là nguyên tố *p*. Các nguyên tố có tổng số điện tử ở phân lớp *ns* ở lớp ngoài cùng với số điện tử ở phân lớp $(n - 1)d$ sát ngoài cùng bằng số thứ tự nhóm gọi là các nguyên tố nhóm B (ở bảng ngắn gọi là các nguyên tố thuộc phân nhóm phụ). Các nguyên tố này là nguyên tố *d*.

Bảng 1.2

Nhóm / Chu kỳ	IA	IIA	III B	IVB	VB	VI B	VIIB		VIII B		IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
I																	1 H	2 He
II	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
III	11 NA	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
V	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Tc	53 I	54 Xe
VI	55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
VII	87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 Ku	105 Ns	106	107	108										

* Họ lantanoit	4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

** Họ actinoit	5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Các nguyên tố $ns^2(n-1)d^{6\div8}$ thuộc nhóm VIIIB. Các nguyên tố $ns^1(n-1)d^{10}$ thuộc nhóm IB. Các nguyên tố $ns^2(n-1)d^{10}$ thuộc nhóm IIB. Các nguyên tố có cấu hình điện tử $ns^2(n-2)f^{1\div14}(n-1)d^{0\div1}$ thuộc hai họ lantanoit và actinoit xếp thành hai hàng (cuối bảng 1.2).

Số điện tử hóa trị ở nhóm A là số điện tử ở lớp ngoài cùng *ns*, *np* bằng số thứ tự nhóm. Các điện tử này ở xa hạt nhân bị hạt nhân hút yếu và có mức năng lượng cao dễ tách khỏi nguyên tử khi tham gia phản ứng hóa học.

Số điện tử hóa trị ở các nguyên tố nhóm B là số điện tử lớp ngoài cùng *ns* và số điện tử ở phân lớp $(n-1)d$ sát ngoài cũng đúng bằng số thứ tự nhóm (trừ nhóm VIIIB).

Qua sự trình bày trên chúng ta thấy rõ ràng cơ sở vật lý của Bảng hệ thống tuần hoàn là sự biến thiên của số điện tử lớp vỏ ngoài cùng có tính chất chu kỳ khi xếp các nguyên tố theo sự tăng dần của trị số điện tích hạt nhân. Đó là cơ sở vật lý của sự tuần hoàn về tính chất hóa học của các nguyên tố, theo chu kỳ từ kim loại mạnh đến phi kim loại mạnh và kết thúc là khí trơ. Số oxy hóa dương cao nhất cũng biến thiên trong chu kỳ từ 1 đến 7, nên thành phần oxyt, hydroxyt tương ứng cũng biến thiên tuần hoàn.

1.7. SỰ BIẾN THIÊN TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

Các tính chất của các nguyên tố phụ thuộc vào trị số điện tích hạt nhân nguyên tử, cấu hình điện tử đặc biệt là số điện tử lớp ngoài cùng.

Trị số điện tích hạt nhân quyết định cấu hình điện tử của nguyên tử nên nó là yếu tố cơ bản nhất.

Tùy theo số điện tử lớp ngoài cùng của nguyên tử có thể phân biệt thành kim loại, phi kim loại và khí trơ. Nguyên tử của các kim loại có số điện tử ngoài cùng nhỏ hơn hoặc bằng bốn. Nguyên tử của các nguyên tố phi kim loại có số điện tử

ngoài cùng lớn hơn hoặc bằng bốn. Các khí trơ có số điện tử lớp ngoài cùng bằng 8 (trừ He có hai điện tử ở lớp ngoài cùng).

Trạng thái vỏ điện tử của các khí trơ bền vững nhất (có năng lượng ion hóa thứ nhất lớn nhất so với các nguyên tố trong cùng chu kỳ). Các nguyên tử kim loại và phi kim loại luôn luôn có khuynh hướng nhường hoặc thu thêm điện tử để biến thành ion dương hoặc âm có cấu hình điện tử giống các nguyên tử khí trơ (8*e* ở lớp ngoài cùng).

Khả năng thu hay nhường điện tử tùy thuộc vào lực tương tác giữa hạt nhân với các điện tử lớp ngoài cùng, khả năng này không chỉ phụ thuộc vào trị số điện tích hạt nhân mà còn phụ thuộc vào bán kính nguyên tử.

Theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân, lực hút giữa hạt nhân với điện tử ngoài cùng càng mạnh thì bán kính nguyên tử càng giảm (trong phạm vi một chu kỳ). Tính chất này lại được lặp lại ở chu kỳ tiếp theo.

Tính chất giảm tuần hoàn của bán kính nguyên tử theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân ở trong một chu kỳ.

Ví dụ :

Chu kỳ II :	$_3$Li	$_4$Be	$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F
r_{nt}, nm	0,152	0,113	0,088	0,077	0,074	0,066	0,064
(1nm=10^{-9}m)							
Chu kỳ III :	$_{11}$Na	$_{12}$Mg	$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl
r_{nt}, nm	0,186	0,160	0,143	0,134	0,130	0,101	0,093

Trong phạm vi một nhóm A (phân nhóm chính), theo chiều tăng của trị số điện tích hạt nhân, số lớp vỏ điện tử trong nguyên tử tăng dần nên bán kính nguyên tử tăng theo :

Ví dụ :

Nhóm IA	r_{nt}, nm	Nhóm IIA	r_{nt}, nm
$_3$Li	0,155	$_4$Be	0,113
$_{11}$Na	0,186	$_{12}$Mg	0,160
$_{19}$K	0,236	$_{20}$Ca	0,197
$_{37}$Rb	0,248	$_{38}$Sr	0,215
$_{55}$Cs	0,268	$_{56}$Ba	0,221

Trong nhóm B, sự thay đổi bán kính nguyên tử khác với nhóm A. Đặc biệt là bán kính nguyên tử của nguyên tố chu kỳ V và bán kính nguyên tử của nguyên tố chu kỳ VI trong cùng một nhóm bằng nhau hoặc gần bằng nhau, mặc dù số lớp vỏ điện tử của nguyên tố chu kỳ VI lớn hơn.

Ví dụ :

Nhóm IB	r_{nt}, nm	Nhóm IIB	r_{nt}, nm
$_{29}Cu$	0,127	$_{30}Zn$	0,139
$_{47}Ag$	0,144	$_{48}Cd$	0,156
$_{79}Au$	0,144	$_{80}Hg$	0,160

Sở dĩ như vậy vì các nguyên tử của các nguyên tố nhóm B chịu ảnh hưởng bởi sự nén lantanoit (trừ nhóm IIIB).

Kim loại được đặc trưng bằng tính khử. Về mặt định lượng tính khử được đo bằng đại lượng vật lý là năng lượng ion hóa I đo bằng electron vôn (eV). Năng lượng ion hóa là năng lượng cần thiết để tách điện tử khỏi nguyên tử :

$R = R^{1+} + e$; I_1 (năng lượng ion hóa thứ I)

$R^{1+} = R^{2+} + e$; I_2 (năng lượng ion hóa thứ II)

$R^{2+} = R^{3+} + e$; I_3 (năng lượng ion hóa thứ III)

Theo định luật Coulomb, $I_1 < I_2 < I_3$. I_1 là thước đo tính khử. I_1 càng nhỏ thì tính khử càng mạnh.

Trong phạm vi một chu kỳ, I_1 tăng theo chiều tăng của trị số điện tích hạt nhân.

Ví dụ :

Chu kỳ II	$_3Li$	$_4Be$	$_5B$	$_6C$	$_7N$	$_8O$	$_9F$
I_1, eV	5,39	9,32	8,30	11,26	14,5	13,6	17,42

Trong phạm vi một nhóm A, bán kính nguyên tử tăng, năng lượng I_1 giảm :

Ví dụ : Nhóm IA	$_3Li$	$_{11}Na$	$_{19}K$	$_{37}Rb$	$_{55}Cs$
I_1, eV	5,39	5,14	4,3	4,18	3,89

Các phi kim loại đặc trưng bởi tính oxy hóa. về mặt định lượng tính oxy hóa được đo bằng đại lượng vật lý là Aí lực điện tử ký hiệu là E (đo bằng eletronvon). Aí lực điện tử là năng lượng tỏa ra khi nguyên tử nhận điện tử. Aí lực điện tử càng lớn thì tính oxy hóa càng mạnh.

Ví dụ : Nhóm VIIA	$_9F$	$_{17}Cl$	$_{35}Br$	$_{53}I$
E,eV	3,62	3,82	3,54	3,24

Trong một nhóm, theo chiều tăng điện tích hạt nhân E giảm, tính oxy hóa giảm.

Các nguyên tử oxy, lưu huỳnh có ái lực điện tử thứ hai là E_2 = −7,3 eV và E_2 = −3,4 eV. Bởi vậy trạng thái ion O^{2-}, S^{2-} không tồn tại hoặc tồn tại rất ít. Thực tế thường gặp ion OH^- và HS^-.

1.8. SỐ OXY HÓA

Số oxy hóa là đại lượng đặc trưng cho trạng thái của các nguyên tử trong phân tử. Để hiểu khái niệm này phải thừa nhận giả thiết rằng phân tử chỉ gồm các ion dương và âm kết hợp với nhau. Điện tử hóa trị chuyển hẳn từ nguyên tử này sang nguyên tử kia để tạo thành các ion tích điện ngược dấu.

Số oxy hóa là số điện tích của mỗi ion khi coi phân tử chỉ gồm các ion. Số oxy hóa có thể có giá trị dương hoặc âm hoặc bằng không.

Số oxy hóa dương của nguyên tử biểu thị bằng số điện tích ion dương tạo thành khi nguyên tử nhường điện tử đúng bằng số điện tử mà nguyên tử nhường đi :

$$Al - 3e = Al^{3+}.$$

Trong phân tử, các nguyên tử kim loại luôn luôn có số oxy hóa dương.

Số oxy hóa âm biểu thị bằng điện tích ion âm tạo thành khi nguyên tử thu điện tử :

$$F + e = F^{1-} \; ; \; O + 2e = O^{2-}.$$

Các phi kim loại thường có số oxy hóa âm trong hợp chất với kim loại.

Trong các hợp chất, oxy luôn luôn có số oxy hóa 2− (trừ H_2O_2). Các đơn chất, có số oxy hóa bằng không. Phân tử trung hòa có tổng số đại số các số oxy hóa âm và dương bằng không.

BÀI TẬP

1) Cho biết trị số điện tích hạt nhân của các nguyên tố A,B,C là 23, 33, 48.

– Hãy viết cấu hình điện tử theo ký hiệu dãy năng lượng và theo orbitan (ô lượng tử).

– Hãy cho biết vị trí của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn và tính chất hóa học của chúng.

2) Viết cấu hình điện tử của các ion sau:

$_{17}Cl^-$ $_{17}Cl^{5+}$ $_{17}Cl^{7+}$

$_{26}Fe$ $_{26}Fe^{2+}$ $_{26}Fe^{3+}$

Hãy cho biết tính chất hóa học chủ yếu của các ion trên (tính oxy hóa, tính khử).

3) Các nguyên tố có Z là 12, 20, 30, 56, 80 có cấu hình điện tử như thế nào? Tại sao chúng có số thứ tự nhóm bằng nhau nhưng tính chất hóa học khác nhau?

4) a. Có thể có các phân lớp sau trong nguyên tử nào đó không:

$2d^5$, $3s^{13}$, $5f^{13}$, $4p^1$, $4s^1$

Hãy giải thích.

b. Các nguyên tố có các phân lớp điện tử ngoài cùng là:

$3s^23p^4$ và $4s^23d^4$

Hãy xác định vị trí của hai nguyên tố trên trong bảng hệ thống tuần hoàn.

CHƯƠNG II

LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ LỰC TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHÂN TỬ

Phân tử được tạo thành từ các nguyên tử kết hợp với nhau. Hiểu được bản chất liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong phân tử cho phép hiểu được cấu tạo phân tử của các chất, thành phần phân tử và khả năng phản ứng của các chất, v.v.

Trước hết chúng ta nghiên cứu đường cong thế năng phân tử hai nguyên tử và các đại lượng đặc trưng của liên kết hóa học.

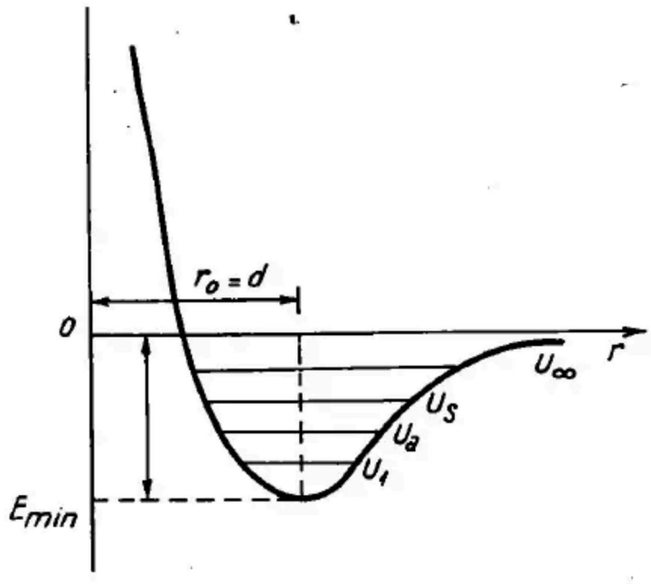
2.1. ĐƯỜNG CONG THẾ NĂNG CỦA CÁC PHÂN TỬ VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG CỦA LIÊN KẾT HÓA HỌC

Khi các nguyên tử lại gần nhau thì dẫn đến tương tác điện giữa các hạt tích điện có trong mỗi nguyên tử. Tương tác hút xảy ra giữa các hạt nhân nguyên tử với các điện tử hóa trị. Tương tác đẩy giữa các hạt nhân nguyên tử với nhau hoặc giữa các điện tử với nhau.

Liên kết chỉ xuất hiện khi tương tác hút chiếm ưu thế. Khi đó khoảng cách giữa hai nguyên tử giảm dần, thế năng tương tác của hệ giảm. Khi nó đạt đến giá trị cực tiểu thì hệ hai nguyên tử trở nên bền vững. Liên kết hóa học được thiết lập.

Đường cong thế năng biểu thị trong hình 2.1. Trục tung biểu thị thế năng, trục hoành biểu thị khoảng cách giữa hai nguyên tử. Khi hai nguyên tử ở cách nhau xa vô cùng thì tương tác hút, tương tác đẩy bằng không. Khi hai nguyên tử lại gần nhau,

lực hút chiếm ưu thế ở khoảng cách xa (lực hút tỷ lệ với $\frac{1}{r^2}$, còn lực đẩy tỷ lệ với $\frac{1}{r^n}$ ($n = 6 \div 10$)). Do đó thế năng của hệ giảm dần. Khi đạt đến khoảng cách $r_o = d$ thì lực đẩy cân bằng với lực hút và thế năng của hệ đạt đến cực tiểu U_{min}. Khi hai nguyên tử đến gần hơn nữa $r < r_o$ thì lực đẩy chiếm ưu thế và thế năng của hệ lại tăng. Hệ bền vững khi thế năng có giá trị cực tiểu, phân tử tạo thành ở trạng thái bền vững không kích thích.



Hình 2.1. Đường cong thế năng phân tử

Khi nung nóng phân tử, nó sẽ chuyển sang trạng thái kích thích có thế năng cao hơn. Những đường nằm ngang trong hố thế năng ứng với mức năng lượng dao động của phân tử. Độ dài của đoạn thẳng này tỷ lệ với biên độ dao động của hai nguyên tử ở gần vị trí cân bằng r_o. Khi năng lượng dao động đạt đến mức U_∞ thì liên kết bị phá vỡ.

Khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử trong phân tử là $d = r_o$ gọi là độ dài liên kết đo bằng nanomet (n.m), d càng nhỏ thì liên kết càng bền.

Năng lượng liên kết là năng lượng tỏa ra khi tạo thành liên kết đã cho từ hai nguyên tử cô lập. E_{lk} biểu thị bằng kJ/mol. Trên đồ thị đường cong thế năng $E_{lk} = 0 - E_{min}$ tức là bằng độ sâu hố thế năng của phân tử hai nguyên tử, nó cũng bằng năng lượng cần thiết để phân hủy phân tử thành hai nguyên tử tự do.

Nếu phân tử tạo thành từ nhiều nguyên tử bằng các liên kết hóa học như nhau thì năng lượng liên kết trung bình ($\overline{E}_{lk}$) bằng năng lượng liên kết toàn phần tạo thành phân tử chia cho số liên kết hóa học có trong phân tử.

Năng lượng liên kết hóa học thường có giá trị từ 210 ÷ 630 kJ/mol.

Dưới đây là năng lượng liên kết một số liên kết hóa học thường gặp giữa hai nguyên tử :

Liên kết	C–H	N–H	S–H	O–H	C–C	C=C	C≡C
E_{lk}, kJ/mol	382	354	368,3	166	288	462	609
d, nm	0,109	0,101	0,135	0,096	0,154	0,134	0,120

2.2. LIÊN KẾT ION

Tùy theo tính chất của các nguyên tử tham gia liên kết hóa học mà người ta phân biệt thành các loại liên kết hóa học khác nhau : liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, v.v.

Liên kết ion do nhà bác học Kossel khởi xướng năm 1916. Bản chất liên kết ion là lực hút tĩnh điện giữa hai ion tích điện trái dấu.

Các nguyên tử chuyển thành ion khi chúng nhường hoặc thu thêm điện tử. Các nguyên tử kim loại đặc biệt là kim loại kiềm dễ nhường điện tử để chuyển thành ion dương. Các nguyên tử phi kim loại đặc biệt là các halogen dễ thu điện tử để chuyển thành ion âm.

Ví dụ : khi cho natri tác dụng với flo

$$2Na + F_2 = 2NaF$$

$_{11}Na$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1 - 1e \longrightarrow {}_{11}Na^+ : 1s^2\ 2p^2\ 2p^6$

$_{9}F$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5 + 1e \longrightarrow {}_{9}F^- : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Cả hai ion đều có vỏ điện tử giống nguyên tử khí trơ neon bền. Chúng hút nhau bằng lực Coulomb

$$Na^+ + F^- = Na^+F^- .$$

Phân tử NaF tạo thành là phân tử ion.

Liên kết giữa ion Na^+ và F^- nhờ lực hút Coulomb gọi là liên kết ion. Tất nhiên hai ion chỉ đến gần nhau tới mực độ nhất

định vì giữa hai ion còn tồn tại lực đẩy giữa hai vỏ điện tử. Trạng thái bền của phân tử ion tạo thành từ hai nguyên tử là trạng thái mà lực hút giữa hai ion bằng lực đẩy giữa hai vỏ điện tử của hai ion.

Đại lượng đặc trưng cho khả năng thu điện tử của nguyên tử ngoài ái lực điện tử còn có độ âm điện ký hiệu là χ:

$$\chi = I + E \quad \text{kJ/mol hoặc eV,} \qquad (2.1)$$

I – năng lượng ion hóa;

E – ái lực điện tử.

Dưới đây là χ của một số nguyên tố

Nguyên tố	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	Na
χ, kJ/mol	203,72	242,3	287,6	338,9	387,7	290,0	273,4	242,3	90,7

Ngoài ra Pauling còn đưa ra thang độ âm điện tương đối với quy ước độ âm điện của flo là 4 (bảng 2.1)

Bảng 2.1. Độ âm điện các nguyên tố theo Pauling

H								
2,1								
Li	Be	B	C	N	O	F		
1,05	1,47	2,1	2,5	3,07	3,5	4		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
0,97	1,23	1,47	1,74	2,1	2,5	2,83		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	I	At
0,91	1,04	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74	2,21	2,01

Chúng ta có thể chứng minh một cách dễ dàng : độ âm điện của nguyên tố càng lớn thì khả năng thu hút điện tử của nguyên tử của nó càng mạnh.

Giả sử nguyên tử A và B tạo thành phân tử bằng liên kết ion. Có thể có hai trường hợp xảy ra

$$A \overset{e}{\curvearrowright} B \longrightarrow A^+ + B^- - I_A + E_B \qquad (1)$$

$$A \underset{e}{\curvearrowright} B \longrightarrow A^- + B^+ - I_B + E_A \qquad (2)$$

Quá trình nào tỏa ra nhiều năng lượng thì sẽ chuyển hệ đến trạng thái có thế năng U_{min} thấp hơn sẽ bền vững hơn, trường hợp đó sẽ xảy ra. Nếu quá trình (1) toả ra nhiều năng lượng hơn

$$E_B - I_A > E_A - I_B$$
$$E_B + I_B > E_A + I_A$$
$$\chi_B > \chi_A$$

Nguyên tử B có khả năng thu điện tử lớn hơn và phân tử A^+B^- tồn tại bền.

Năng lượng liên kết ion của phân tử tạo thành từ hai nguyên tử hóa trị một có thể tính như sau :

$$E_{lk} = I_1 - E_2 - \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}, \qquad (2.2)$$

I_1 – năng lượng ion hóa của nguyên tử thứ nhất ;
E_2 – ái lực điện tử của nguyên tử thứ hai ;
$-e^2/r$ – năng lượng hút tĩnh điện của ion 1+ và ion 1–;
b/r^n – năng lượng đẩy giữa hai vỏ điện tử của hai ion ;
n thường bằng 10.

Giá trị b có thể tính từ giá trị E_{lk} khi $r = r_o$:

$$E_{lk} = 0 - U_{min}$$

$$\left(\frac{\delta U_{min}}{\delta r}\right)_{r=r_o} = \left(\frac{\delta E_{lk}}{\delta r}\right)_{r=r_o} = 0$$

$$\frac{e^2}{r_o^2} - \frac{nb}{r_o^{n+1}} = 0$$

$$b = \frac{e^2 . r_o^{n-1}}{n}$$

$$E_{lk} = I_1 - E_2 - \frac{e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (2.3)$$

$n = 10$ thì $1 - \frac{1}{10} = 0{,}9.$

Như vậy thế năng đẩy giữa hai vỏ điện tử làm giảm năng lượng liên kết là 10%.

Tính chất ion của liên kết tùy thuộc vào hiệu độ âm điện của hai nguyên tử tham gia liên kết.

$\Delta\chi$	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Phần trăm liên kết ion	6	18	30	54	71	82

Như vậy thực tế không tồn tại liên kết ion thuần túy. Vì ngay cả phân tử NaF, tính ion của phân tử mới đạt trên 80%. Vì vậy người ta quy ước rằng liên kết ion tồn tại khi liên kết giữa hai nguyên tố có hiệu số độ âm điện quy ước lớn hơn hoặc bằng 1,9.

2.3. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ

Liên kết cộng hóa trị lần đầu tiên được thiết lập bởi nhà bác học Lewis năm 1916.

Hai nguyên tử có độ âm điện bằng nhau hoặc gần bằng nhau liên kết với nhau thì liên kết giữa chúng là liên kết cộng hóa trị.

Theo Lewis, liên kết cộng hóa trị được đảm bảo bằng một hay nhiều cặp điện tử dùng chung do mỗi nguyên tử góp vào để mỗi nguyên tử đều có vỏ điện tử ngoài cùng giống vỏ điện tử của nguyên tử khí trơ (8*e*) bền vững.

Để thuận tiện người ta biểu thị các điện tử lớp ngoài cùng bằng các dấu chấm. Ví dụ, quá trình tương tác giữa hai nguyên tử clo biểu thị bằng sơ đồ sau:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Như thế giữa hai nguyên tử clo có một cặp điện tử dùng chung. Mỗi nguyên tử clo đều có 8*e* ở lớp điện tử ngoài cùng. Bản chất của liên kết cộng hóa trị được giải thích nhờ một trong hai phương pháp cơ học lượng tử sau:

– Phương pháp cặp điện tử hay phương pháp liên kết hóa trị gọi tắt là VB (Valence Bond);

– Phương pháp orbitan phân tử gọi tắt là MO (Molecular Orbital).

2.3.1. Phương pháp liên kết hóa trị cặp điện tử (VB)

Phương pháp này công bố năm 1927 do hai nhà bác học Anh là Heitler và London đã dùng công cụ cơ lượng tử để giải bài toán về phân tử hydro từ hai nguyên tử cô lập dựa theo quan điểm của Lewis. Năm 1930 Pauling một nhà bác học Mỹ đã mở rộng kết quả của bài toán phân tử hydro cho phân tử có nhiều điện tử gọi là phương pháp liên kết hóa trị VB.

2.3.1.1. Nội dung cơ bản của bài toán phân tử hydro

Phân tử hydro gồm hai nguyên tử H_a và H_b, khi chúng đến gần nhau thì xảy ra sự tác dụng tương hỗ như sau (hình 2.2):

Lực đẩy giữa hai hạt nhân H_a và H_b ứng với thế năng đẩy $\frac{e^2}{r_o}$, lực đẩy giữa hai điện tử *1* và *2* có thế năng là $\frac{e^2}{r_{12}}$.

Lực hút giữa hạt nhân H_a với điện tử *1* có thế năng hút là $-\frac{e^2}{r_{a1}}$, lực hút giữa hạt nhân H_b với điện tử *2* có thế năng hút là $-\frac{e^2}{r_{a2}}$. Lực hút giữa hạt nhân H_b với điện tử *2* có thế năng hút là $-\frac{e^2}{r_{b2}}$. Lực hút giữa hạt nhân H_b với điện tử *1* có thế năng hút là $-\frac{e^2}{r_{b1}}$.

Phương trình sóng của phân tử hydro có dạng

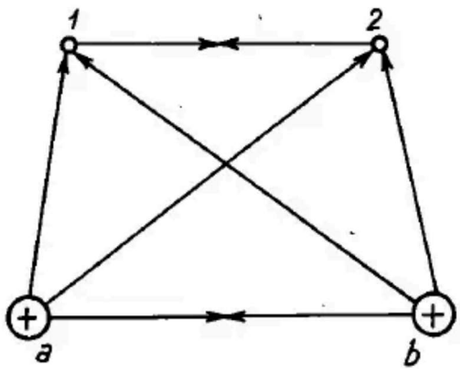
$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right)\psi + (E - U)\psi = 0 \qquad (2.4)$$

∇_1^2, ∇_2^2– các toán tử Laplace theo tọa độ điện tử *1* (x_1, y_1, z_1) và điện tử *2* (x_2, y_2, z_2) ;

$$U = e^2\left(\frac{1}{r_o} + \frac{1}{r_{1.2}} - \frac{1}{r_{a.1}} - \frac{1}{r_{a.2}} - \frac{1}{r_{b.1}} - \frac{1}{r_{b.2}}\right).$$

Mục đích của bài toán là tính năng lượng toàn phần của phân tử E_{lk} và độ dài liên kết d.

Để hiểu được nội dụng bài toán chúng ta làm quen với hai nguyên lý toán học sau :



Hình 2.2. Sơ đồ tương tác giữa hai nguyên tử trong phân tử hydro

– Nguyên lý chồng chất : Nếu bài toán có nghiệm riêng là $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_n$ thì nghiệm chung của bài toán là tích các nghiệm riêng :

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdot \ldots \cdot \psi_n ;$$

– Nguyên lý không phân biệt : Trong một hệ gồm những tiểu phân cùng loại, thì khi ở trạng thái ổn định người ta không phân biệt được trạng thái khác nhau của từng tiểu phân.

Ở trên có giả thiết điện tử *1* thuộc hạt nhân H_a, điện tử *2* thuộc hạt nhân H_b. Sự đánh số *1,2* chỉ cốt giúp cho sự trình bày được rõ ràng. Thực ra không phân biệt được điện tử nào là *1*, điện tử nào là *2*.

Bây giờ trở lại bài toán :

Khi hai nguyên tử hydro ở xa vô cùng thì năng lượng của hệ $E = 2E_o$ (E_o là năng lượng nguyên tử hydro ở trạng thái ổn định). Hai hàm số sóng tương ứng là $\psi_a(1)$ và $\psi_b(2)$.

Nghiệm của phương trình trong trường hợp này là :

$$\psi_I = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2).$$

Khi hai nguyên tử lại gần nhau thì xuất hiện tương tác giữa hai nguyên tử và có nghiệm thứ hai là :

$$\psi_{II} = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1).$$

Nghiệm chung của phương trình là tổ hợp tuyến tính của hai nghiệm ψ_I và ψ_{II} :

$$\psi_{\pm} = C_1\psi_I \pm C_2\psi_{II} \qquad (2.5)$$

Hai nguyên tử H_a và H_b như nhau nên $C_1 = C_2$, do đó

$$\psi_+ = C_1(\psi_I + \psi_{II})$$

ψ_+ là hàm số đối xứng vì ψ_I và ψ_{II} cùng dấu. Năng lượng của hệ là $E_+ < 2E_o$. Khi đó hai nguyên tử hút nhau.

Đồng thời có :

$$\psi_- = C_1(\psi_I - \psi_{II})$$

ψ_- là hàm số phản đối xứng vì ψ_I và ψ_{II} khác dấu. Khi đó năng lượng của hệ thu được là $E_- > 2E_o$. Hai nguyên tử đẩy nhau.

Trường hợp hàm số sóng ψ_+, năng lượng của hệ có giá trị cực tiểu đảm bảo cho phân tử H_2 ổn định, liên kết hóa học được hình thành.

Tất nhiên cặp điện tử dùng chung phải thỏa mãn nguyên lý Pauli là spin của hai điện tử phải khác dấu $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

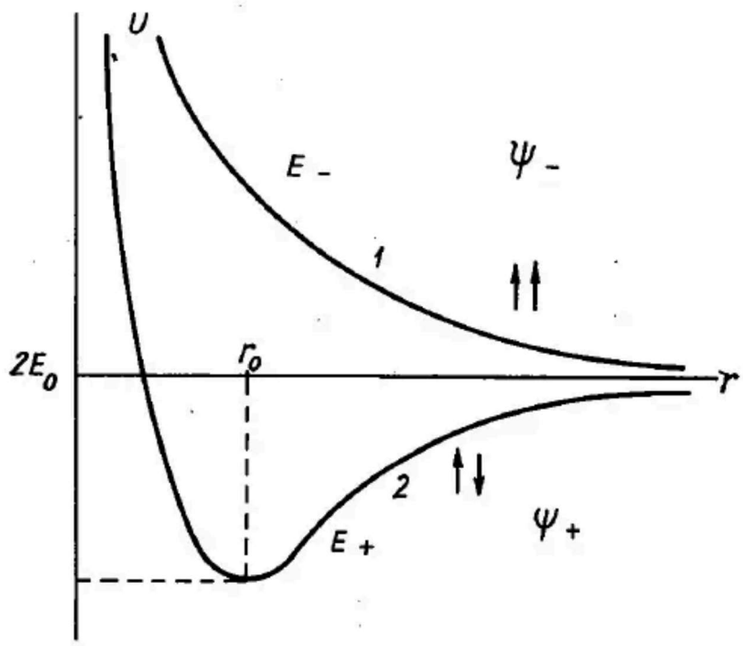
Sự phụ thuộc năng lượng toàn phần của hệ vào khoảng cách giữa hai hạt nhân được mô tả trong giản đồ ở hình 2.3. Trục tung biểu thị năng lượng toàn phần của hệ. Trục hoành biểu thị khoảng cách giữa hai nguyên tử. Gốc toạ độ tương ứng với năng lượng của hệ khi hai nguyên tử ở xa vô cùng là $2E_o$ thế năng tương tác $U = 0$.

Ở phía trên trục hoành năng lượng tương tác có giá trị luôn luôn dương, hai nguyên tử đẩy nhau.

Ở phía dưới trục hoành năng lượng tương tác có giá trị âm, hai nguyên tử hút nhau.

Đường cong *1* tương ứng với trường hợp $E_- > 2E_o$, hàm số sóng $\psi_- = C_1(\psi_I - \psi_{II})$ và spin của hai điện tử cùng dấu.

Đường cong *2* tương ứng với trường hợp $E_+ < 2E_o$, hàm số sóng $\psi_+ = C_1(\psi_I + \psi_{II})$ và spin của hai điện tử khác dấu.



Hình 2.3. Thế năng tương tác giữa hai nguyên tử hydro

Khi hai nguyên tử lại gần nhau tới khoảng cách r_o thì năng lượng toàn phần của hệ đạt tới giá trị cực tiểu. Lúc này giá trị của năng lượng liên kết là :

$$E_{lk} = E_+ - 2E_o ,$$

và phân tử hydro được tạo thành.

Kết quả tính toán thu được :

$$r_o = d = 0{,}086 \text{ nm}.$$

$$E_{lk} = E_{+(r_o)} - 2E_o = 302{,}6 \text{ kJ/mol}.$$

So sánh với thực nghiệm :

$$r_o = d = 0{,}074 \text{ nm}$$

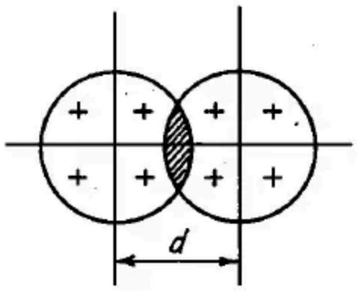
$$E_{lk} = 431{,}72 \text{ kJ/mol}.$$

Sự sai lệch đó do bài toán mà Heitler và London thực hiện theo phương pháp gần đúng. Kết quả này tương đối phù hợp với thực nghiệm.

Độ dài liên kết $d < 2.0{,}053$ nm chứng tỏ hai đám mây điện tử của hai nguyên tử hydro xen phủ lên nhau (hình 2.4).

Thật vậy, mật độ đám mây trên khoảng cách giữa hai hạt nhân trong trường hợp hàm số sóng đối xứng (ψ_I và ψ_{II} cùng dấu) tăng thêm một lượng $2\psi_I \cdot \psi_{II}$ (hình 2.5a):

$$\psi_+^2 = \left(\psi_I + \psi_{II}\right)^2 = \psi_I^2 + \psi_{II}^2 + 2\psi_I\psi_{II} \ .$$

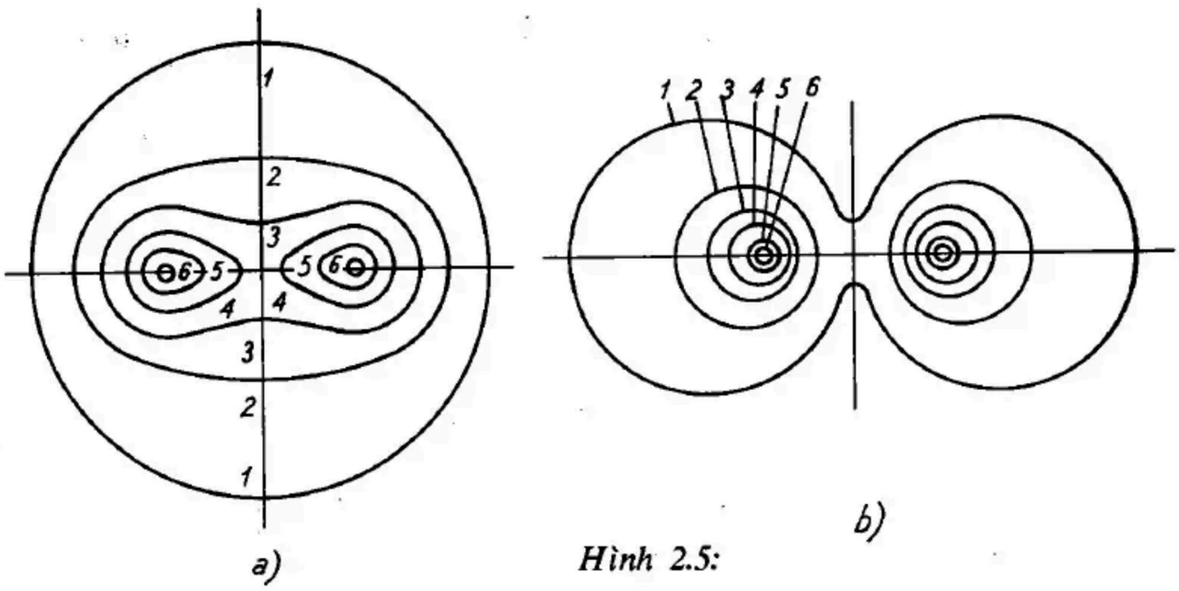


Hình 2.4. Sự xen phủ của hai đám mây điện tử *s* của phân tử hydro

Còn trong trường hợp ψ_- hàm số sóng phản đối xứng thì ψ_I và ψ_{II} khác dấu :

$$\psi_-^2 = \left(\psi_I - \psi_{II}\right)^2 = \psi_I^2 + \psi_{II}^2 - 2\psi_I\psi_{II} \ .$$

Mật độ đám mây giữa hai hạt nhân giảm đi một lượng $2\psi_I\psi_{II}$ (hình 2.5b).



Hình 2.5:

a– mật độ đám mây điện tử của H_2 ;

b– mật độ đám mây điện tử khi không tạo thành H_2

Tóm lại :

- Liên kết hóa trị chỉ xảy ra khi hai nguyên tử hydro có tạo thành cặp điện tử dùng chung từ hai điện tử độc thân có spin ngược dấu.
- Bản chất liên kết cộng hóa trị là lực tương tác điện giữa hai hạt nhân với cặp điện tử dùng chung.
- Khi tạo thành liên kết cộng hóa trị hệ sẽ giải phóng năng lượng gọi là năng lượng liên kết.
- Khoảng cách giữa hai hạt nhân là độ dài liên kết. Độ dài liên kết càng nhỏ thì hai đám mây điện tử nguyên tử sẽ phủ lên nhau càng lớn.

2.3.1.2. Thuyết liên kết hóa trị cặp điện tử (VB) của Pauling (1930)

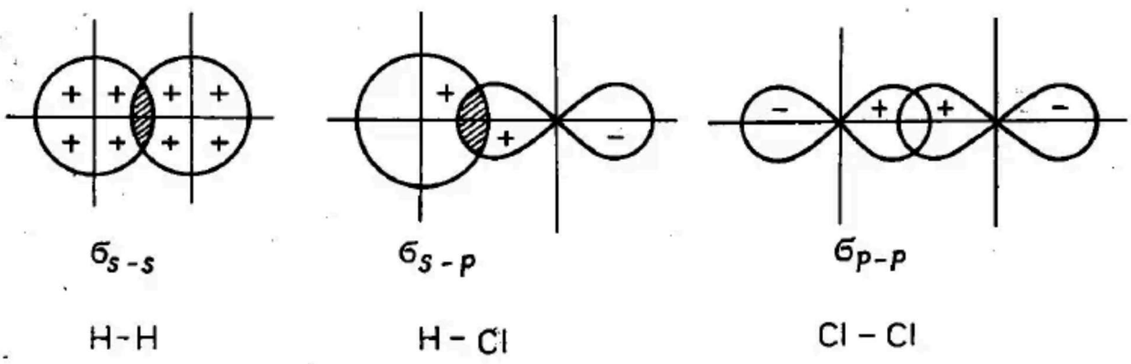
Xuất phát từ kết quả bài toán phân tử hydro, Pauling đã mở rộng cho các phân tử nhiều điện tử gọi là phương pháp VB, nó có nội dung như sau :

- Liên kết cộng hóa trị được đảm bảo bằng một hay nhiều cặp điện tử dùng chung giữa hai nguyên tử. Các cặp điện tử này do mỗi nguyên tử đóng góp vào một điện tử đơn có spin trái dấu, hoặc cặp điện tử của một nguyên tử góp vào còn nguyên tử kia có orbitan trống.
- Sự xen phủ của hai đám mây đơn điện tử của hai nguyên tử tham gia liên kết là tiêu chuẩn đánh giá độ bền vững của liên kết cộng hóa trị.

Pauling phân biệt liên kết cộng hóa trị tùy theo cách xen phủ của hai đám mây đơn điện tử (hay vị trí của đám mây phân tử so với đường nối tâm hai hạt nhân nguyên tử tham gia liên kết).

Nếu mật độ đám mây điện tử của cặp điện tử dùng chung tập trung trên đường nối tâm hai hạt nhân thì liên kết cộng hóa trị gọi là liên kết σ (hình 2.6).

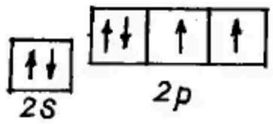
Cơ học lượng tử đã tính toán được rằng liên kết σ_{s-s} kém bền hơn σ_{s-p} và liên kết σ_{s-p} kém bền hơn liên kết σ_{p-p} ở cùng lớp điện tử. Phân tử giữa hai nguyên tử thực hiện bằng hai cặp



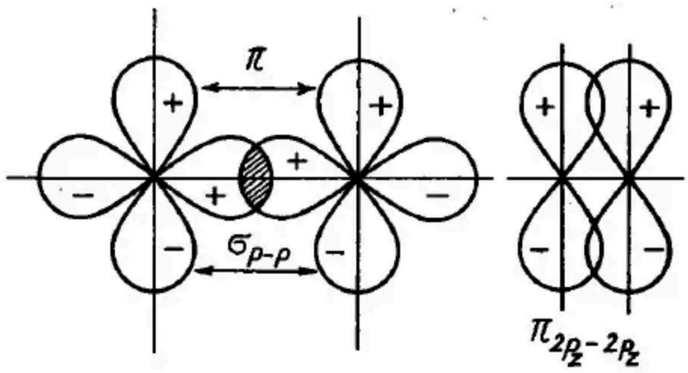
Hình 2.6. Các loại liên kết σ

điện tử dùng chung trở lên gọi là liên kết hép hay liên kết bội. Ví dụ : O = O, N≡ N.

Nguyên tử oxy có cấu hình điện tử ở lớp ngoài cùng $2s^2$ $2p^4$:



Trong nguyên tử các đám mây *p* phân bố vuông góc với nhau. Cho nên chỉ một liên kết thực hiện bằng sự xen phủ giữa hai đám mây p_x theo đường nối tâm hai hạt nhân là liên kết σ_{p-p} Liên kết thứ hai thực hiện hai bên đường nối tâm hai



Hình 2.7. Liên kết của phân tử oxy

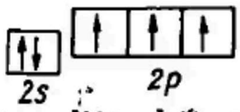
hạt nhân gọi là liên kết π_{p-p}. Liên kết π không thuận lợi về hướng xen phủ nên mức độ xen phủ thấp hơn liên kết σ (hình 2.7).

Trong phân tử nitơ N_2 có ba liên kết, một trong ba là liên kết σ_{p-p} còn hai liên kết π_{p-p}. Liên kết hóa học σ cũng tạo thành khi cặp điện tử dùng chung do một nguyên tử bỏ ra, còn nguyên tử kia có orbitan trống.

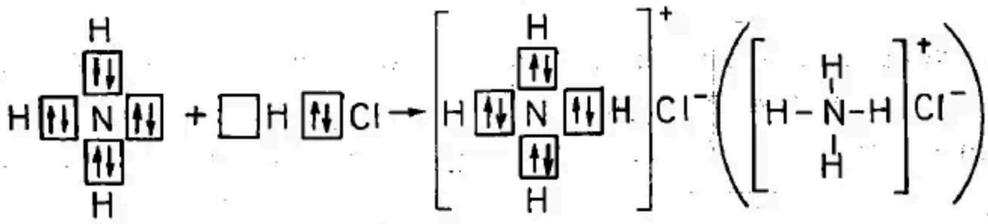
Ví dụ : $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.

Nguyên tử nitơ có cấu hình điện tử lớp ngoài cùng

$N : 2s^2\ 2p^3$



Ba điện tử $2p$ độc thân tạo liên kết cộng hóa trị với ba nguyên tử hydro tạo thành NH_3. Nguyên tử nitơ còn cặp điện tử $2s$ chưa liên kết sẽ tạo thành liên kết với nguyên tử hydro trong phân tử HCl. Nguyên tử hydro này còn orbitan tự do



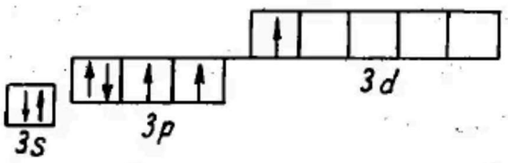
Nguyên tử nitơ trong trường hợp này gọi là chất cho (dono). Còn ion hydro có orbitan trống gọi là chất nhận (axepto). Liên kết cộng hóa trị theo cơ chế này gọi là liên kết cho – nhận (dono–axepto) hay liên kết phối trí.

Trong ion NH_4^+ nguyên tử nitơ có bốn liên kết cộng hóa trị, vậy nguyên tử nitơ trong ion NH^+_4 có hóa trị bốn.

Từ các nhận xét trên chúng ta có các khái niệm sau đây về cộng hóa trị của một nguyên tố:

a) Cộng hóa trị spin : là số liên kết cộng hóa trị tạo thành giữa nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác nhờ điện tử độc thân. Ví dụ, cộng hóa trị spin của clo trong phân tử KClO hoặc trong phân tử Cl_2 là 1.

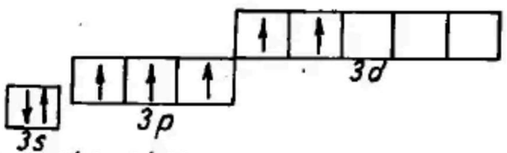
b) Cộng hóa trị spin kích thích : là số liên kết cộng hóa trị tạo thành giữa nguyên tử của nguyên tố đó và các nguyên tử khác nhờ các điện tử độc thân của nguyên tử nguyên tố đó nằm ở trạng thái kích thích. Ví dụ, khi bị kích thích thì nguyên tố clo tùy trường hợp mà có thể có cộng hóa trị spin là 3 (trường hợp phân tử $KClO_2$):



Clo

(bị kích thích)

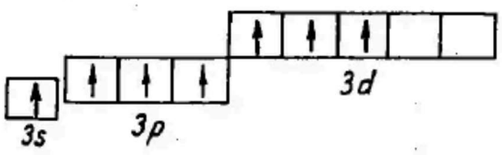
hoặc bằng 5 (ở phân tử $KClO_3$) nếu ta tăng thêm năng lượng kích thích :



Clo

(tăng thêm năng lượng kích thích)

hoặc bằng 7 (ở phân tử $KClO_4$) nếu ta kích thích ở mức độ cao nhất :



Clo

(bị kích thích tối đa)

c) Cộng hóa trị tối đa : là tổng số các liên kết tạo thành (trong phân tử hoặc ion) của nguyên tử nguyên tố đó với các nguyên tử khác nhờ các điện tử độc thân (kể cả ở trạng thái kích thích), các đôi điện tử chưa phân chia, và các orbitan trống của nó. Ví dụ, nguyên tố nitơ trong ion NH_4^+ có cộng hóa trị spin là 3 (do có 3 liên kết hình thành từ ba điện tử độc thân), nhưng có cộng hóa trị tối đa là 4 vì còn có thêm một cặp điện tử chưa phân chia đưa ra để tạo liên kết cho – nhận với ion H^+.

Từ khái niệm trên ta cũng có thể thấy rằng cộng hóa trị tối đa có thể có của một nguyên tố không thể vượt được tổng

số orbitan *s* và *p* ở lớp ngoài cùng và số orbitan *d* ở sát lớp ngoài cùng.

2.3.1.3. Tính chất của liên kết cộng hóa trị

Liên kết cộng hóa trị VB có ba tính chất đặc trưng là : tính bão hòa, tính phân cực, tính định hướng.

a) Tính bão hòa

Như trên chúng ta thấy khả năng một nguyên tử tham gia vào liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử của các nguyên tố khác là có giới hạn.

Tính chất hữu hạn của số liên kết cộng hóa trị mà một nguyên tử có khả năng thực hiện với các nguyên tử khác gọi là tính chất bão hòa. Đó chính là hóa trị tối đa của nguyên tố. Thật vậy, trong các hợp chất thì hóa trị tối đa của một số nguyên tố là : hydro có hóa trị 1 ; oxy có hóa trị 4, nitơ có hóa trị 4, cacbon có hóa trị 4, clo có hóa trị 7, lưu huỳnh có hóa trị 6.

b) Tính phân cực

Liên kết cộng hóa trị thực hiện giữa hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau. Ví dụ như liên kết giữa nguyên tử hydro có $\chi_H = 2,1$ và nguyên tử clo có $\chi_{Cl} = 2,83$. Trong phân tử HCl, cặp điện tử dùng chung chuyển dịch về phía nguyên tử clo dẫn đến ở nguyên tử hydro dư điện tích dương $\delta^+ = +0,18$ còn ở nguyên tử clo dư điện tích âm $\delta^- = -0,18$.

Phân tử HCl trở thành phân cực điện như một lưỡng cực. Độ phân cực biểu thị đặc trưng ion của liên kết theo giá trị điện tích hữu dụng. Phân tử HCl có 18% đặc trưng ion.

Điện tích hữu dụng của nguyên tử oxy trong các oxyt của các nguyên tố chu kỳ III như sau :

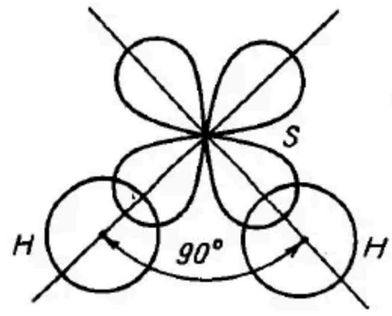
Oxyt	Na_2O	MgO	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
δ_o^-	−0,81	−0,42	−0,23	−0,13	−0,06	−0,02

Qua những số liệu trên chứng tỏ không tồn tại những phân tử có liên kết ion thuần túy.

c) Tính định hướng và sự lai hóa

Trong nguyên tử, các orbitan *s*, *p*, *d* có hình dạng và cách định hướng khác nhau, nên khi tham gia tạo thành liên kết hóa học để đảm bảo sự xen phủ giữa các đám mây điện tử là cực đại thì liên kết phải thực hiện theo đường nối tâm hai hạt nhân, dẫn đến xuất hiện góc giữa hai liên kết cộng hóa trị gọi là góc hóa trị, tức là liên kết hóa trị có tính định hướng.

Ví dụ liên kết giữa hai nguyên tử hydro với nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử H_2S. Nguyên tử S trong phân tử H_2S có hai đám mây 3*p* (độc thân) đơn điện tử, hai đám mây này vuông góc với nhau. Khi liên kết với hai nguyên tử hydro tạo thành hai liên kết σ_{s-p} làm thành góc hóa trị: $\widehat{HSH} = 90^o$ (hình 2.8).

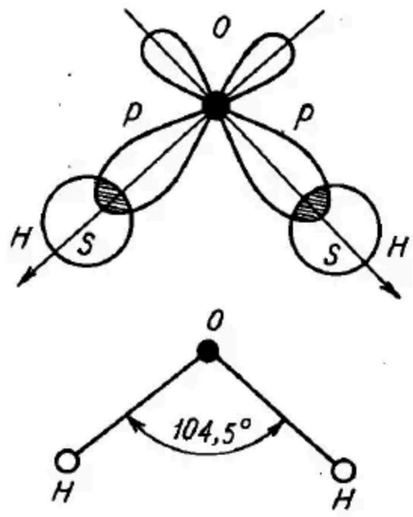


Hình 2.8. Cấu tạo phân tử H_2S

Như thế phân tử H_2S có cấu tạo bất đối xứng về mặt điện tích nên nó là phân tử phân cực.

Trong nhiều trường hợp góc hóa trị thường khác với góc tạo thành giữa các đám mây đơn điện tử của nguyên tử trung tâm (có hóa trị lớn hơn hoặc bằng hai).

Ví dụ như trong phân tử nước H_2O, nguyên tử oxy có hai đám mây đơn điện tử là 2*p* phân bố theo trục vuông góc. Hai đám mây đơn điện tử này xen phủ với đám mây 1s của hai nguyên tử hydro tạo thành hai liên

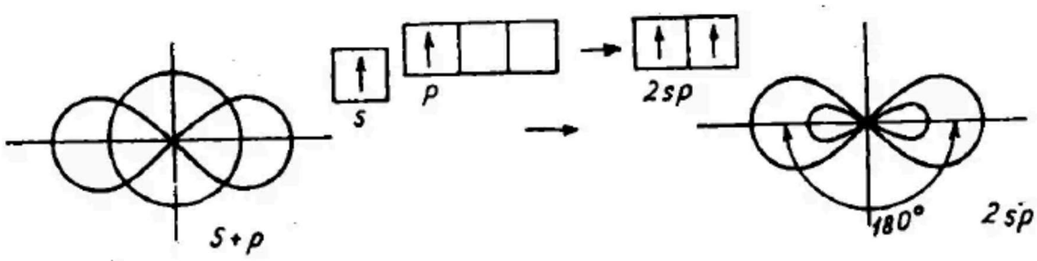


Hình 2.9. Cấu tạo phân tử nước

kết hóa trị vuông góc với nhau (HOH = 90°). Nhưng thực tế góc giữa hai liên kết là 104°5 (hình 2.9). Để giải thích sự khác biệt này Pauling đã đưa ra thuyết lai hóa: *Lai hóa là sự phân bố lại các orbitan nguyên tử có hình dạng khác nhau và năng lượng khác nhau thành các orbitan có cùng hình dạng và năng lượng như nhau sao cho có lợi về năng lượng nhất.*

Trong hóa học thường gặp các loại lai hóa sau:

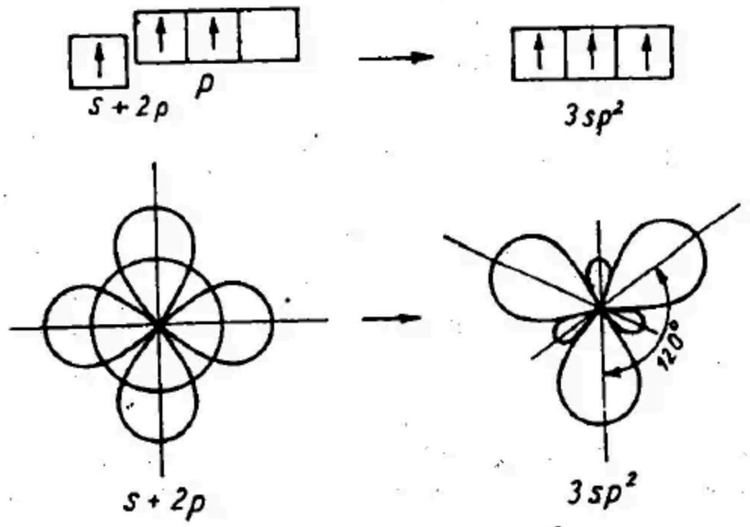
- *Lai hóa sp* tức là sự phân bố lại điện tử của hai orbitan *s* và *p* tạo thành hai orbitan lai hóa *sp* (hình 2.10).



Hình 2.10. Lai hóa *sp*

Trường hợp này gặp trong các phân tử $BeCl_2$, $MgCl_2$, v.v. Phân tử của chúng có cấu trúc đường thẳng ở trạng thái hơi.

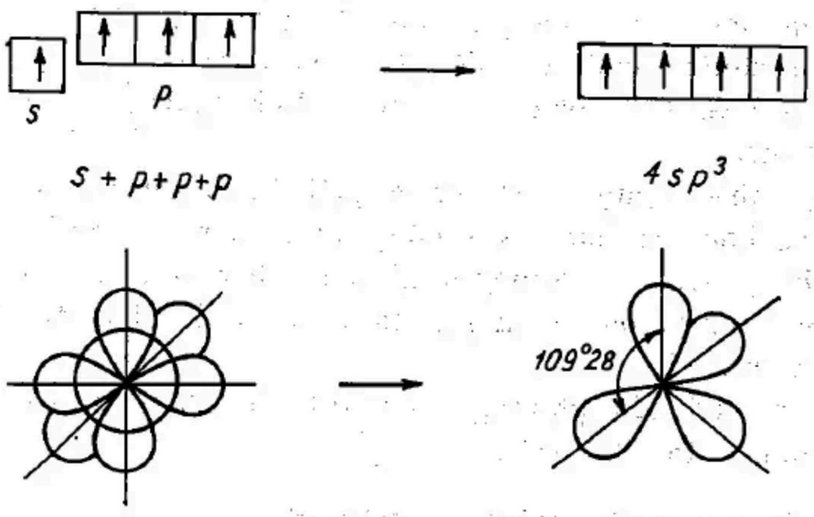
- *Lai hóa* sp^2 là sự lai hóa giữa orbitan *s* với hai orbitan *p* tạo thành ba orbitan sp^2 (hình 2.11).



Hình 2.10. Lai hóa sp^2

Phân tử có cấu trúc tam giác đều như BF_3, BCl_3, AlF_3, $AlCl_3$, v.v.

- *Lai hóa* sp^3 là sự lai hóa giữa orbitan *s* với ba orbitan *p* tạo thành bốn orbitan sp^3 (hình 2.12).



Hình 2.12. Lai hóa sp^3

Trường hợp này xảy ra đối với các nguyên tử B, C, N, O, ... trong các phân tử hợp chất : CH_4, NH_3, H_2O, BF^-_4, ... Nguyên tử trung tâm tạo thành bốn orbitan lai hóa. Các orbitan của các nguyên tử tham gia liên kết như H, F buộc phải đến gần theo phương của trục đám mây lai hóa của nguyên tử trung tâm là B, C, N, O để đảm bảo sự xen phủ là cực đại. Phân tử CH_4, CCl_4 có hình tứ diện đều.

Trong phân tử NH_3 và phân tử H_2O góc giữa các liên kết $\widehat{HNH} = 107,53^o$, $\widehat{HOH} = 104^o,5$, nhỏ hơn 109^o5. Vì trong phân tử NH_3 có 6 trong 8 điện tử chiếm các orbitan lai hóa tham gia liên kết, còn trong phân tử H_2O có 4 trong 8 điện tử chiếm các orbitan lai hóa tham gia liên kết nên trong các phân tử còn một hoặc hai cặp điện tử chiếm các orbitan lai hóa không tham gia liên kết dẫn đến sự phân bố điện tích xung quanh nguyên tử nitơ trong NH_3 và xung quanh nguyên tử oxy trong phân tử H_2O mất tính chất đối xứng, do đó góc liên kết không phải là 109^o5.

Ngoài các trường hợp lai hóa trên chúng ta còn gặp các loại lai hóa sp^3d, sp^3d^2, v.v.

Sự lai hóa cho phép giải thích hình dạng phân tử cũng như sự định hướng liên kết cộng hóa trị.

Phương pháp liên kết hóa trị VB cho phép giải thích bản chất liên kết cộng hóa trị, điều kiện và cơ chế tạo thành liên kết, tiêu chuẩn đánh giá độ bền của liên kết cộng hóa trị, tính chất bão hòa, tính phân cực, tính định hướng và cấu tạo phân tử hình học.

Tuy nhiên thuyết VB chưa giải thích được trường hợp liên kết cộng hóa trị đảm bảo bằng một điện tử như ion phân tử hydro H_2^+, liên kết không định chỗ (liên kết đa tâm), liên kết kim loại (cộng hóa trị nhiều tâm) và tính chất từ của một số phân tử, v.v.

Sự ra đời của phương pháp orbitan phân tử sẽ bổ sung và giải đáp các tồn tại trên.

2.3.2. Phương pháp orbitan phân tử

Phương pháp orbitan phân tử gọi tắt là MO (Molecular Orbitan) ra đời vào năm 1930 do hai nhà bác học Mỹ là Mulliken và Hund khởi xướng.

Nội dung cơ bản của phương pháp này gồm các tiên đề sau :

- Phân tử là một tiểu phân trọn vẹn như nguyên tử. Nó gồm một bộ khung hạt nhân nguyên tử đặt cách xa nhau trên những khoảng cách xác định và các điện tử phân bố vào phân tử giống như các điện tử phân bố xung quanh hạt nhân của nguyên tử. Nghĩa là nó phải tuân theo các nguyên lý vững bền, nguyên lý Pauli và quy tắc Hund.

- Trạng thái của các điện tử trong phân tử đặc trưng bởi các orbitan phân tử tương tự như các orbitan nguyên tử

Các orbitan nguyên tử : s p d f

Các orbitan phân tử : σ π δ φ

- Mỗi orbitan phân tử được đặc trưng bởi hàm số sóng orbitan ψ_{MO}. Hàm số sóng này là tổ hợp tuyến tính (cộng, trừ) các hàm số sóng đặc trưng cho các orbitan của các nguyên tử tham gia vào liên kết : $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \cdots, \psi_n$

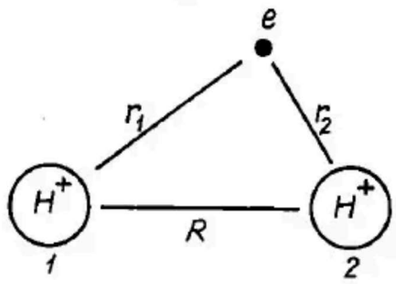
$$\psi_{MO} = C_1\psi_1 \pm C_2\psi_2 \pm C_3\psi_3 \pm \ldots \pm C_n\psi_3 , \qquad (2.6)$$

C_1, C_2, C_3, ..., C_n - các hệ số đánh giá sự đóng góp của các orbitan nguyên tử vào sự tạo thành các orbitan phân tử.

Kết quả có bao nhiêu orbitan nguyên tử tham gia vào liên kết thì tạo thành bấy nhiêu orbitan phân tử.

Trong trường hợp phân tử hoặc ion tạo thành từ hai nguyên tử, mỗi nguyên tử có một orbitan nguyên tử

$$\psi_{MO} = C_1\psi_1 \pm C_2\psi_2.$$



Hình 2.13

Nếu phân tử gồm hai nguyên tử có hạt nhân như nhau thì sự đóng góp của orbitan nguyên tử *1* là ψ_1 bằng sự đóng góp của orbitan nguyên tử *2* là ψ_2 thì $C_1 = C_2$. Nếu phân tử gồm hai nguyên tử có hạt nhân tích điện khác nhau (dị nhân) thì sự đóng góp của các orbitan nguyên tử vào sự tạo thành orbitan phân tử sẽ khác nhau, khi đó $C_1 \neq C_2$.

Để thấy rõ ràng hơn ta xét sự tạo thành ion phân tử hydro H_2^+ là đối tượng đơn giản nhất của phương pháp MO. Ion phân tử H_2^+ gồm hai proton và một điện tử. khoảng cách giữa hai proton là R (hình 2.13). Khoảng cách proton *1* đến điện tử là r_1, từ proton *2* đến điện tử là r_2.

Phương trình sóng Schödinger của ion H_2^+ ở trạng thái bền :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2\psi_{MO} + \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}\right)\psi_{MO} = E\psi_{MO} \qquad (2.7)$$

$$\nabla^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \quad ,$$

trong đó x, y, z – tọa độ của điện tử ;

e^2/R – thế năng đẩy giữa hai hạt nhân ;

$-e^2/r_1$ – thế năng hút giữa $H_{(1)}^+$ với điện tử ;

$-e^2/r_2$ – thế năng hút giữa H_2^+ với điện tử.

Nghiệm của phương trình là ψ_{MO}:

$$\psi_{MO} = C_1\psi_{1s(1)} \pm C_2\psi_{1s(2)}$$

$$\psi^{+}_{MO} = C_1\psi_{1s(1)} + C_2\psi_{1s(2)}$$

$$\psi^{-}_{MO} = C_1\psi_{1s(1)} - C_2\psi_{1s(2)}$$

Vì hai hạt nhân như nhau nên $C_1 = C_2 = 1$.

$$\psi^{+}_{MO} = \psi_{1s(1)} + \psi_{1s(2)} \ ;$$

$$\psi^{-}_{MO} = \psi_{1s(1)} - \psi_{1s(2)}$$

ψ^{+}_{MO} - hàm số sóng đối xứng ;

ψ^{-}_{MO} - hàm số sóng phản đối xứng;

ψ^{2}_{MO} biểu thị mật độ đám mây điện tử .

Trường hợp orbitan phân tử là hàm đối xứng :

$$\psi^{+2}_{MO} = \left(\psi_{1s(1)} + \psi_{1s(2)}\right)^2 = \psi^2_{1s(1)} + \psi^2_{1s(2)} + 2\psi_{1s(1)}\psi_{1s(2)}.$$

Mật độ đám mây điện tử phân tử được tăng cường thêm một lượng là $2\psi_{1s(1)}\psi_{1s(2)}$. Khi đó orbitan phân tử gọi là orbitan liên kết σ_{1s} (hình 2.14).

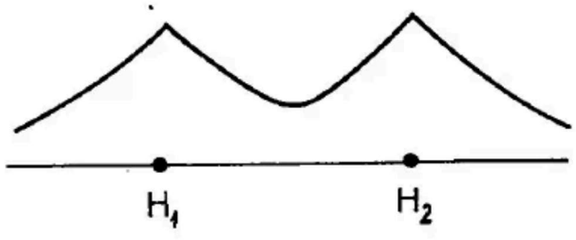
Trường hợp orbitan phân tử là hàm phản đối xứng :

$$\psi^{-2}_{MO} = \left(\psi_{1s(1)} - \psi_{1s(2)}\right)^2 = \psi^2_{1s(1)} + \psi^2_{1s(2)} - 2\psi_{1s(1)}\psi_{1s(2)}.$$

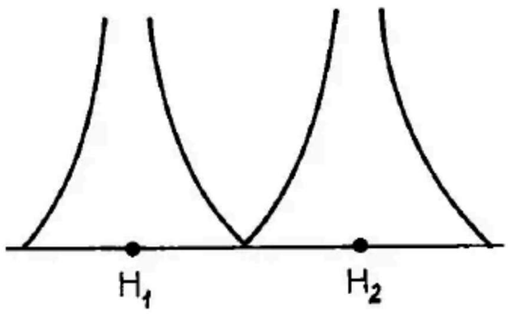
Mật độ đám mây điện tử phân tử trong miền không gian giữa hai hạt nhân giảm đi một lượng $2\psi_{1s(1)}\psi_{1s(2)}$.

Khi đó orbitan phân tử gọi là orbitan phản liên kết σ^*_{1s} (hình 2.15).

Năng lượng liên kết ứng với orbitan liên kết σ_{1s} là $E_+ < 2E_{AO}$.



Hình 2.14



Hình 2.15

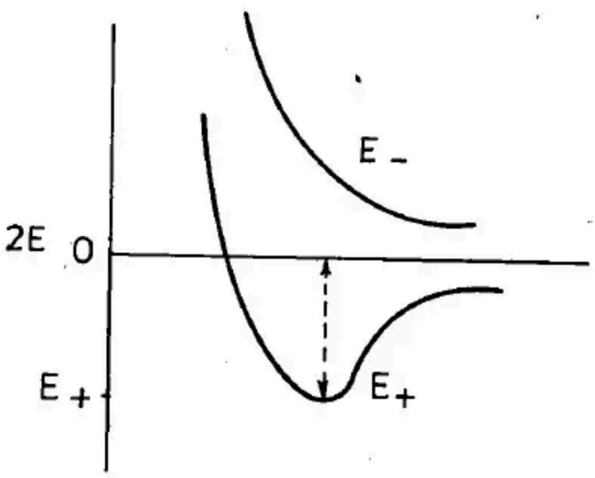
Năng lượng liên kết ứng với orbitan phản liên kết σ^*_{1s} là $E_- > 2E_{AO}$.

Kết quả tính toán thu được với ion H_2^+ là

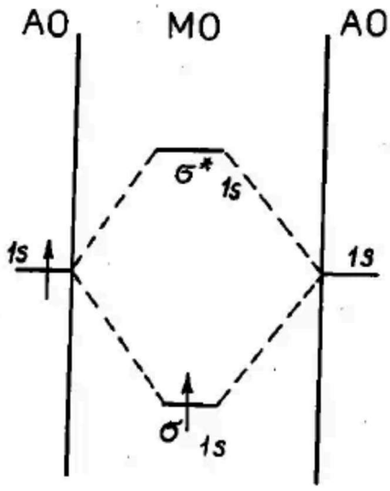
$$E_{lk} = 2E_{AO} - E_+ = -259{,}4 \text{ kJ/mol}$$

$$R_o = 1{,}06.10^{-8} \text{ cm} = 0{,}106 \text{ nm}.$$

Sự phụ thuộc của E_+ và E_- vào khoảng cách giữa hai hạt nhân biểu thị trên đồ thị (hình 2.16).



Hình 2.16



Hình 2.17

Giản đồ năng lượng của ion H_2^+ biểu thị trên hình 2.17. Ion H_2^+ gồm hai orbitan phân tử ψ^+_{MO} tức là σ_{1s} liên kết, ψ^-_{MO} tức là σ_{1s}^* phản liên kết. Năng lượng orbitan σ_{1s} là $E_+ < 2E_{AO}$, tức là ở vị trí thấp hơn mức năng lượng của hai nguyên tử. Năng lượng orbitan σ_{1s}^* là $E_- > 2E_{AO}$, tức là ở vị trí cao hơn mức năng lượng của hai nguyên tử.

Vậy liên kết cộng hóa trị đảm bảo bằng một điện tử là đúng với thực tế :

$$H[1s^1] + H^+ \rightarrow H_2^+(\sigma_{1s})^1 - 259{,}4 \text{ kJ/mol}.$$

Ion H_2^+ có một điện tử độc thân nên nó có tính thuận từ. Trong trường hợp chung đối với các phân tử hai nguyên tử số liên kết hóa học đảm bảo giữa hai nguyên tử tính bằng tổng số của số điện tử trên các orbitan liên kết trừ đi số điện tử ở trên các orbitan liên kết trừ đi số điện tử ở trên các orbitan phản liên kết chia cho hai :

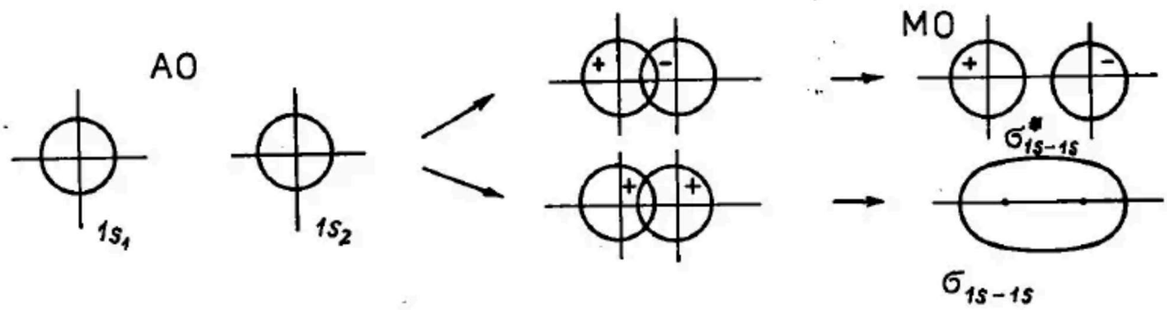
$$\text{Số liên kết hóa học} = \frac{N - N^*}{2} = B,$$

N – số điện tử trên các orbitan liên kết ;

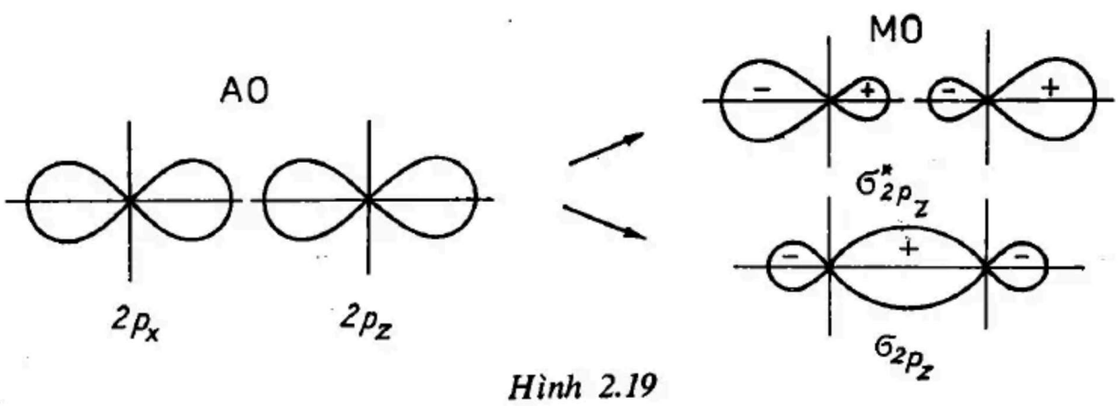
N^* – số điện tử trên các orbitan phản liên kết ;

B – số liên kết cộng hóa trị.

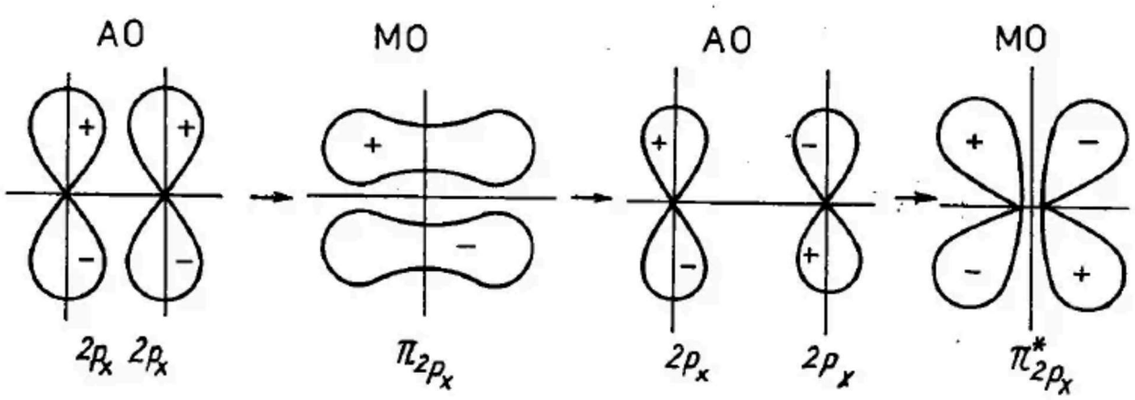
Hình dạng các orbitan liên kết và phản liên kết biểu thị trong hình 2.18, hình 2.19, hình 2.20.



Hình 2.18



Hình 2.19



Hình 2.20

Sự tạo thành những orbitan phân tử thường mô tả bằng sơ đồ năng lượng. Trong sơ đồ, những trục thẳng đứng biểu thị giá trị năng lượng của các orbitan. Bên trái, bên phải sơ đồ là mức năng lượng nguyên tử, ở giữa hai trục thẳng đứng là mức năng lượng phân tử (hình 2.21).

Các phân tử hai nguyên tử (cùng hạt nhân) của cùng một nguyên tố thuộc chu kỳ I và II có dãy năng lượng phân tử như sau :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x} \approx \pi_{2p_y} < \pi^*_{2p_y} \approx \pi^*_{2p_x} < \sigma^*_{2p_z}$$

Dãy năng lượng này phù hợp với những phân tử tạo thành từ hai nguyên tử của cùng một nguyên tố có trạng thái năng lượng 2*s* và 2*p* khác nhau nhiều, ví dụ, O_2, F_2.

Trong trường hợp các phân tử tạo thành từ các nguyên tử của cùng một nguyên tố có trạng thái năng lượng của phân lớp 2*s* và 2*p* gần bằng nhau (ví dụ, B_2, N_2) thì dãy năng lượng phân tử như sau :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_x} \approx \pi_{2p_y} < \sigma_{2p_z} < \pi^*_{2p_x} \approx \pi^*_{2p_y} < \sigma^*_{2p_z}$$

Ví dụ : cấu hình điện tử của N_2 :

$$\left[(\sigma_{2s})^2\ (\sigma_{2s}^*)^2\ (\pi_{2p_x})^2\ (\pi_{2p_y})^2\ (\sigma_{2p_z})^2\right].$$

Số liên kết : $$B = \frac{8-2}{2} = 3.$$

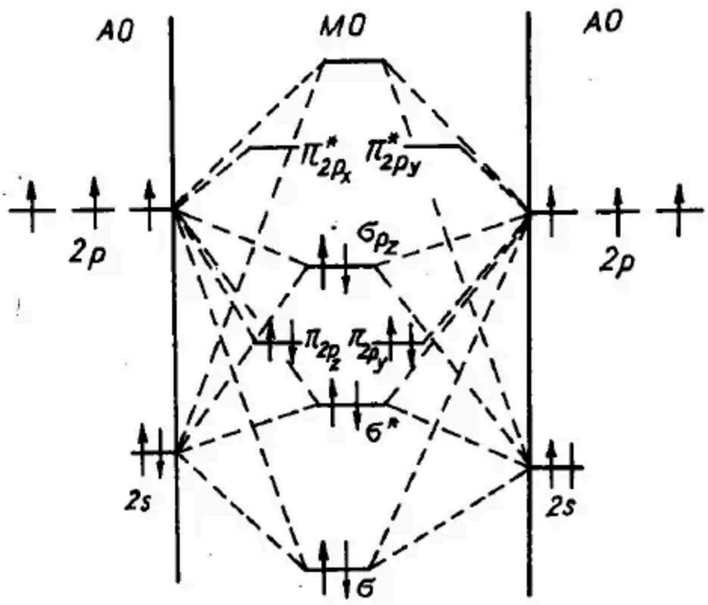
Cấu hình điện tử của O_2 :

$$\left[(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_z})^2\ (\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi^*_{2p_x})^1(\pi^*_{2p_y})^1\ \right].$$

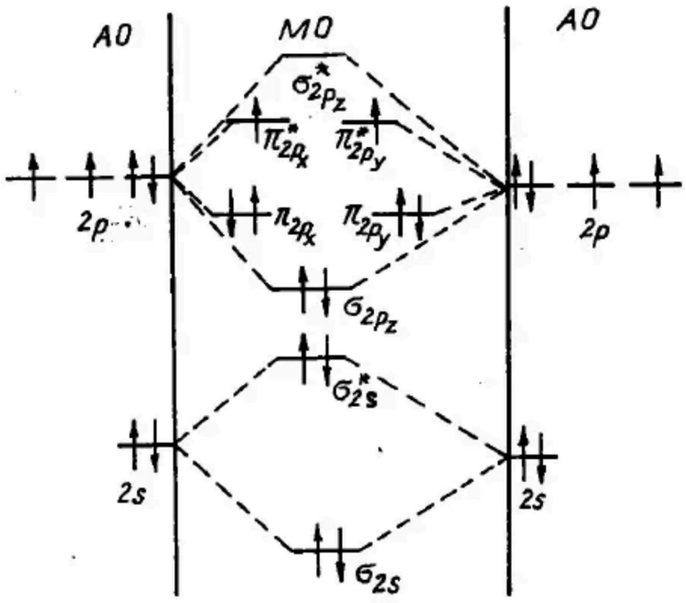
Số liên kết : $$B = \frac{8-4}{2} = 2.$$

Sơ đồ năng lượng của phân tử N_2 và O_2 cho ở hình 2.21.

Phân tử tạo thành từ hai nguyên tử có trị số điện tích hạt nhân khác nhau cũng mô tả như phân tử tạo thành từ hai nguyên tử có trị số điện tích hạt nhân bằng nhau.



a)



b)

Hình 2.21: a – N_2 ; b – O_2

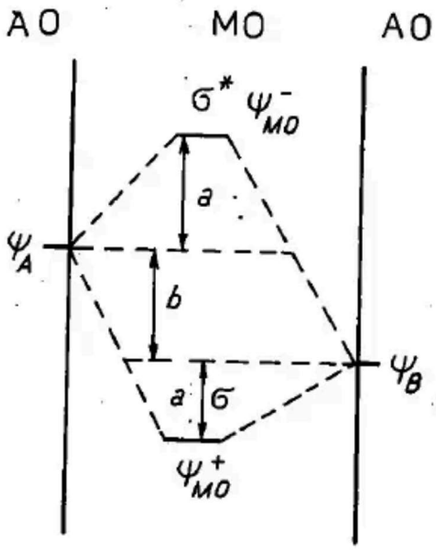
Chỗ khác nhau là năng lượng của những orbitan nguyên tử và sự cống hiến của chúng vào những orbitan phân tử khác nhau. Xét phân tử AB, mỗi nguyên tử có một orbitan tham gia vào sự tạo thành các orbitan phân tử :

$$\psi^{+}_{MO} = C_1\psi_A + C_2\psi_B$$

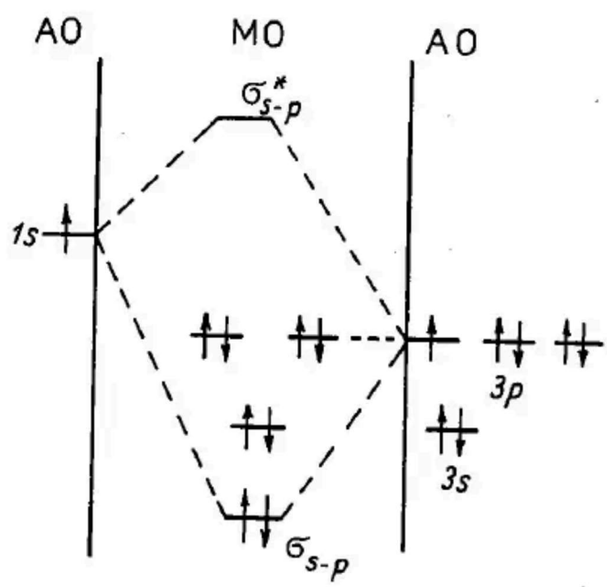
$$\psi^{-}_{MO} = C_3\psi_A - C_4\psi_B \ .$$

Nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn sẽ cống hiến lớn hơn vào sự tạo thành ψ^{+}_{MO}. Khi đó orbitan liên kết gần orbitan của nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. Nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện nhỏ hơn sẽ có cống hiến lớn hơn vào orbitan phản liên kết ψ^{-}_{MO} nên orbitan phản liên kết ở gần orbitan nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn (hình 2.22). Thật vậy nếu $\chi_A < \chi_B$ thì $C_2 > C_1$ và $C_3 > C_4$.

Ví dụ, phân tử HCl có sơ đồ năng lượng phân bố điện tử biểu thị trong hình 2.23. Đối với phân tử tạo thành từ ba, bốn, năm nguyên tử thì sơ đồ năng lượng phức tạp.



Hình 2.22. Sơ đồ năng lượng của phân tử dị nhân : a– độ đặc trưng tính cộng hóa trị của liên kết ; b– độ đặc trưng tính ion của liên kết



Hình 2.23. Sơ đồ năng lượng của HCl

Phương pháp orbitan phân tử cho phép giải thích được tính chất của các chất như tính thuận từ, nghịch từ, năng lượng ion hóa phân tử.

Màu sắc của các chất :

- Tùy thuộc sự phân bố điện tử vào orbitan liên kết hoặc orbitan phản liên kết mà năng lượng ion hóa phân tử cao hơn năng lượng ion hóa nguyên tử (điện tử ở trên orbitan liên kết) và năng lượng ion hóa thấp hơn năng lượng ion hóa nguyên tử (điện tử ở orbitan phản liên kết).

Ví dụ :

$$I_{1(N_2)} = 15{,}58 \text{ eV} > I_{1(N)} = 14{,}53 \text{ eV}$$

$$I_{1(O_2)} = 12{,}08 \text{ eV} < I_{1(O)} = 13{,}62 \text{ eV}.$$

- Trạng thái điện tử trong phân tử cho phép giải thích tính chất từ của các chất. Tính thuận từ của các chất đặc trưng bởi phân tử của chúng có tồn tại các điện tử độc thân, ví dụ, H_2^+ ; O_2. Nếu phân tử không tồn tại các điện tử độc thân thì chất đó là chất nghịch từ, ví dụ, H_2, N_2, F_2.

- Mỗi chất có màu sắc đặc trưng khác nhau. Màu sắc của các chất là kết quả của sự hấp thụ chọn lọc tia điện từ trong phần phổ điện từ của ánh sáng nhìn thấy. Nếu hợp chất hấp thụ phần phổ màu xanh, màu vàng (λ = 500 ÷ 560 nm) thì chất quan sát có màu tím. Ví dụ, màu của I_2 giải thích bởi sự chuyển điện tử khi kích thích từ orbitan π^* đến σ^* dẫn đến sự hấp phụ tia sáng có λ = 520 nm. Iot có màu tím. Sự chuyển này tuân theo phương trình Planck:

$$E = h\nu = h\frac{C}{\lambda},$$

trong đó h - hằng số Planck ;

ν - tần số sóng điện từ đơn sắc ;

C - vận tốc ánh sáng ;

λ - độ dài sóng điện từ.

2.3.3. Ưu nhược điểm của hai phương pháp VB và MO

Hai phương pháp VB và MO đều vận dụng cơ học lượng tử để khảo sát phân tử song chúng có những ưu nhược điểm khác nhau.

Hãy lấy phân tử hai nguyên tử để so sánh. Phương pháp VB khảo sát quan hệ của cặp điện tử đối với hai hạt nhân nguyên tử, từ đó rút ra điều kiện tạo thành orbitan phân tử.

Nếu có phân tử AB tạo thành từ nguyên tử A có hạt nhân *a* và điện tử *1*, nguyên tử B có hạt nhân *b* và điện tử *2*

$$\psi_I = \psi_{a(1)} \cdot \psi_{b(2)}$$
$$\psi_{II} = \psi_{a(2)} \cdot \psi_{b(1)}$$
$$\psi_{MO} = \psi_{a(1)} \cdot \psi_{b(2)} \pm \psi_{a(2)}\psi_{b(1)}$$

Phương pháp MO khảo sát từng điện tử một trong bộ khung hai hạt nhân :

$$\psi_1 = \psi_{a(1)} + \psi_{b(1)}$$
$$\psi_2 = \psi_{a(2)} + \psi_{b(2)}$$
$$\psi_{MO} = \psi_1 \cdot \psi_2 = (\psi_{a(1)} + \psi_{b(1)})(\psi_{a(2)} + \psi_{b(2)}) =$$
$$= \psi_{a(1)} \cdot \psi_{a(2)} + \psi_{b(1)}\cdot\psi_{b(2)} + \psi_{a(1)}\cdot\psi_{b(2)} + \psi_{a(2)}\psi_{b(1)}.$$

Số hạng $\psi_{a(1)}\cdot\psi_{b(2)}$ và $\psi_{a(2)}\cdot\psi_{b(1)}$ là số hạng cộng hóa trị.

Số hạng $\psi_{a(1)}\cdot\psi_{a(2)}$; $\psi_{b(1)}\cdot\psi_{b(2)}$ là số hạng mang tính chất ion.

Như vậy phương pháp VB chỉ quan tâm đến số hạng cộng hóa trị. Còn phương pháp MO quan tâm đến cả các số hạng mang tính cộng hóa trị và số hạng mang tính ion. Điều này phù hợp với thực tế.

Phương pháp MO giải thích được sự tạo thành liên kết hóa học bằng một điện tử và các tính chất từ, năng lượng ion hóa phân tử, màu sắc của các chất mà phương pháp VB không giải thích được.

Phương pháp VB cho phép mô tả cấu hình học của phân tử trên cơ sở đưa vào thuyết lai hóa các orbitan nguyên tử.

Về hóa trị của nguyên tố, hai phương pháp quan niệm khác nhau. Phương pháp VB cho rằng : hóa trị bằng số liên kết hóa

học mà một nguyên tử của nguyên tố thực hiện với các nguyên tử của nguyên tố khác.

Phương pháp MO tính bằng hiệu số điện tử liên kết và phản liên kết chia cho hai.

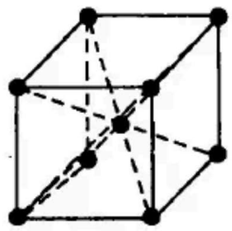
2.4. LIÊN KẾT KIM LOẠI

Kim loại khác với các chất khác có tính dẫn điện và dẫn nhiệt cao. Ở điều kiện thường, các kim loại đều là những chất kết tinh có số phối trí cao (trừ thủy ngân).

Xuất phát từ đặc điểm thứ nhất. Chứng tỏ rằng trong tinh thể kim loại, các điện tử hóa trị được tập thể hóa thành khí quyển điện tử. Trong mạng tinh thể kim loại, ở nút mạng lưới là các ion dương, các điện tử hóa trị chuyển động tự do trong toàn khối kim loại.

Thuyết liên kết hóa trị VB không thể giải thích được bản chất liên kết hóa học trong tinh thể kim loại, vì mỗi nguyên tử kim loại trong tinh thể không có đủ số điện tử hóa trị để tạo thành các cặp điện tử liên kết với các nguyên tử xung quanh.

Ví dụ : tinh thể liti có hình khối lập phương thể tâm (hình 2.24). Nguyên tử trung tâm liên kết với 8 nguyên tử xung quanh nó. Để tạo thành liên kết hóa trị nguyên tử Li cần có tám điện tử ở lớp vỏ ngoài cùng để tạo thành tám cặp điện tử với tám nguyên tử xung quanh. Nhưng nguyên tử Li chỉ có một điện tử hóa trị.



Hình 2.24. Tinh thể liti

Bản chất liên kết hóa học của kim loại chỉ có thể giải thích bằng thuyết orbitan phân tử. Mỗi nguyên tử Li có bốn orbitan hóa trị.

Chín nguyên tử Li trong tinh thể có 36 orbitan hóa trị tạo thành liên kết chín tâm. Ba mươi sáu orbitan này tương ứng với

36 trạng thái năng lượng xen kẽ với nhau tạo thành dãy liên tục gọi là miền năng lượng.

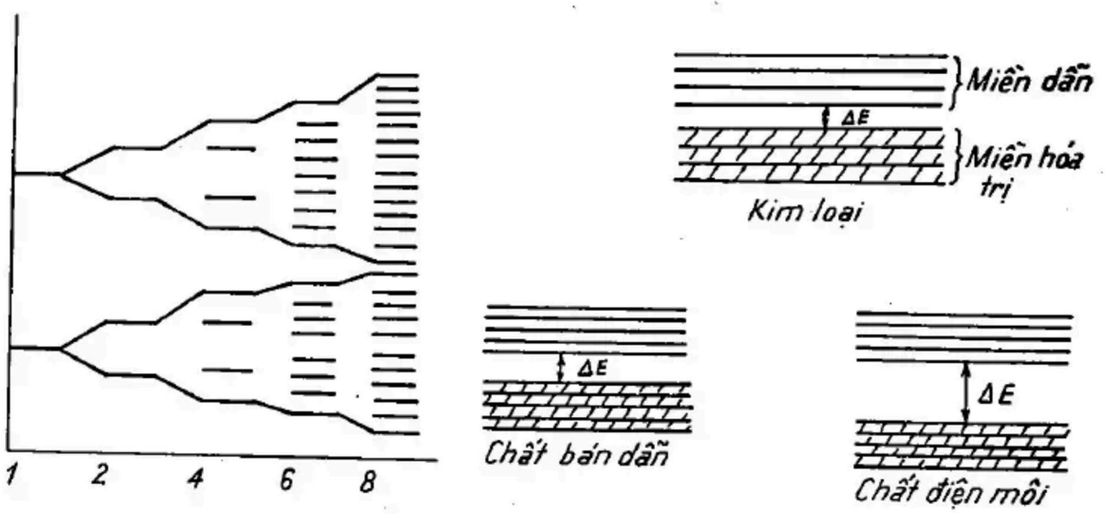
Chín nguyên tử liti có chín điện tử hóa trị, chúng phân bố vào các trạng thái năng lượng phân tử theo nguyên lý vững bền và nguyên lý Pauli. Nghĩa là chúng chiếm 5 orbitan phân tử có năng lượng thấp nhất (miền hóa trị).

Khi kích thích nhẹ các điện tử này chuyển lên các trạng thái năng lượng cao hơn (miền dẫn). Kim loại dẫn điện tốt là vì miền hóa trị và miền dẫn là một dải liên tục.

Sự khác nhau giữa hai trạng thái liên tiếp trong miền năng lượng là 10^{-22} eV, nên sự chuyển dời điện tử trong miền rất dễ dàng.

Nếu tinh thể có N nguyên tử kim loại thì sẽ có $4N$ orbitan phân tử, trong đó có $2N$ orbitan liên kết, $2N$ orbitan phản liên kết. Tương ứng với chúng sẽ có $4N$ trạng thái năng lượng.

Xuất phát từ sự xen phủ các orbitan nguyên tử s, p, d, ... tương ứng với tinh thể có N nguyên tử sẽ có N orbitan miền s, $3N$ orbitan miền p và $5N$ orbitan miền d (hình 2.25).



Hình 2.25. Các miền năng lượng

Chất bán dẫn khác với kim loại là giữa miền dẫn và miền hóa trị có tồn tại hàng rào năng lượng ΔE = 0,1 - 3 eV.

Hàng rào năng lượng này gọi là miền cấm. Chất điện môi có hàng rào năng lượng của miền cấm lớn hơn 3 eV.

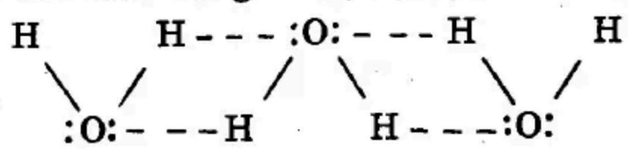
2.5. LIÊN KẾT HYDRO

Những dữ kiện thực nghiệm chứng tỏ rằng trong các hợp chất của hydro với các nguyên tử của nguyên tố phi kim loại có độ âm điện lớn như : *F, O, N* có liên kết hydro :

Ví dụ : $H^{\delta+} - F:^{\delta-} - - - H^{\delta+} - F:^{\delta-} - - - H^{\delta+} - F:^{\delta-}$

Liên kết biểu thị bằng ba gạch không liền nét là liên kết hydro. Ở phân tử HF, nguyên tử hydro liên kết với nguyên tử flo bằng liên kết cộng hóa trị phân cực. Cặp điện tử liên kết chuyển dịch về phía nguyên tử flo có độ âm điện lớn dẫn đến nguyên tử flo tích điện âm δ^- còn nguyên tử hydro tích điện dương δ^+. Khi đó nguyên tử hydro hút nguyên tử flo trong phân tử HF khác bằng lực hút tĩnh điện gọi là liên kết hydro. Cùng với tác dụng tĩnh điện có cả tác dụng liên kết cộng hóa trị do nguyên tử flo có cặp điện tử tự do. Còn nguyên tử hydro của phân tử HF bên cạnh có orbitan trống, nên khi hai phân tử HF lại gần nhau thì nguyên tử flo trong phân tử HF này là donor (chất cho), còn nguyên tử hydro trong phân tử HF kia là axepto (chất nhận).

Độ bền của liên kết hydro khoảng từ 8 ÷ 40 kJ/mol. Liên kết hydro ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất vật lý của các chất. Liên kết hydro giữa các phân tử nước giải thích sự liên hợp phân tử của nước, quá trình kết tinh, quá trình ngưng tụ, quá trình hoà tan các chất trong nước, sự tạo thành hydrat tinh thể, .v.v :



2.6. LỰC HÚT GIỮA CÁC PHÂN TỬ

Phân tử là hạt trung hòa điện gồm các hạt nhân nguyên tử tích điện dương, các điện tử tích điện âm. Tập hợp các hạt nhân tìm thấy trọng tâm điện tích dương. Tập hợp các điện tử tìm thấy trọng tâm điện tích âm.

Phân tử có trọng tâm điện tích âm và dương trùng nhau thì gọi là phân tử không cực, ví dụ, H_2, Cl_2, O_2, CO_2, CH_4, v.v.

Thật vậy phân tử Cl_2 có cấu trúc đường thẳng. Đám mây điện tử liên kết cách đều hai hạt nhân, nên trọng tâm điện tích âm và dương trùng nhau.

Phân tử có trọng tâm điện tích âm và trọng tâm điện tích dương lệch khỏi nhau thì gọi là phân tử có cực hay phân cực, ví dụ, HCl, H_2O, H_2S, NH_3, v.v.

Chẳng hạn phân tử HCl là phân tử có cực vì liên kết cộng hóa trị giữa nguyên tử hydro và nguyên tử clo, cặp điện tử liên kết hay đám mây điện tử phân tử lệch về phía nguyên tử clo có độ âm điện lớn hơn, nên khi đó trọng tâm điện tích âm lệch về phía nguyên tử clo, trọng tâm điện tích dương lệch về nguyên tử hydro. Hai trọng tâm điện tích cách nhau một đoạn thẳng l gọi là độ dài lưỡng cực. Độ phân cực phân tử được đo bằng đại lượng vật lý mômen lưỡng cực μ :

$$\mu = q.l, \qquad \text{C.m}, \tag{2.8}$$

q – điện tích của cực, C;

l – độ dài lưỡng cực, m.

Phân tử có cực thì $l > 0$, do đó $\mu > 0$.

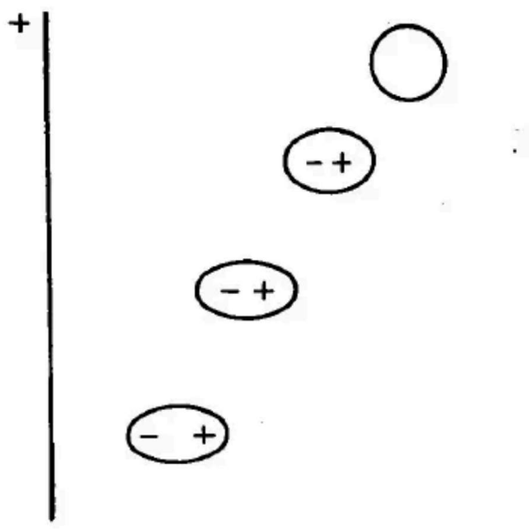
Phân tử không cực $q = 0$, $l = 0$ và $\mu = 0$.

Khi đặt phân tử trong điện trường thì các hạt tích điện trong phân tử bị chuyển dịch dưới tác dụng của điện trường gọi là sự phân cực phân tử. Các hạt nhân nguyên tử trong phân tử bị bản dương của tụ điện phẳng đẩy ra xa. Còn các điện tử bị hút mạnh làm phân tử bị phân cực. Sự phân cực này là hiện tượng phân cực cảm ứng. Khi tách phân tử khỏi điện trường, phân tử lại trở lại trạng thái ban đầu (hình 2.26).

Bảng 2.2. Độ phân cực phân tử của một số chất

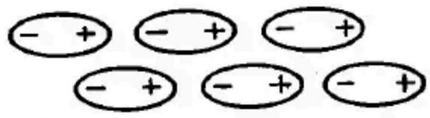
Phân tử	$\mu.10^{29}$, C.m	Phân tử	$\mu.10^{29}$, C.m
C_6H_6	0,000	HF	0,640
CO_2	0,000	HCl	0,347
CH_4	0,000	HBr	0,263
SO_3	0,000	HI	0,127
SO_2	0,530	H_2O	0,610
CO	0,033	H_2S	0,340
NO	0,023	NH_3	0,494

Sự phân cực phân tử cũng xảy ra khi phân tử đến gần một ion hay một phân tử phân cực khác khi đó độ phân cực của phân tử tăng lên. Các phân tử khi lại gần nhau, tương tác với nhau bằng cực phân tử ngược dấu. Tùy theo độ phân cực phân tử của các phân tử tương tác với nhau người ta phân biệt ba loại lực :



Hình 2.26. Sự phân cực phân tử

– *Lực định hướng* là lực hút giữa các phân tử có cực, kết quả các phân tử sắp xếp theo chiều xác định (hình 2.27).



Hình 2.27

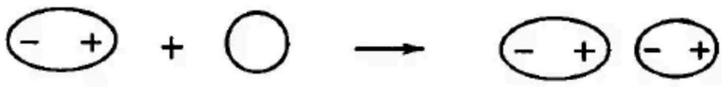
Năng lượng của tương tác định hướng tính theo công thức:

$$E_{đ} = \frac{2\mu_1\mu_2}{r^3}, \qquad (2.9)$$

μ_1, μ_2 – mômen lưỡng cực của phân tử *1* và phân tử *2*;

r – khoảng cách giữa hai phân tử.

– *Lực cảm ứng* là lực hút giữa một phân tử không cực với phân tử có cực. Trước hết phân tử có cực tác dụng lên phân tử không cực làm phân tử này xuất hiện lưỡng cực cảm ứng, rồi hai phân tử hút nhau bằng các cực ngược dấu (hình 2.28).



Hình 2.28. Sự phân cực cảm ứng

Năng lượng tương tác cảm ứng tính theo công thức:

$$E_c = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}, \qquad (2.10)$$

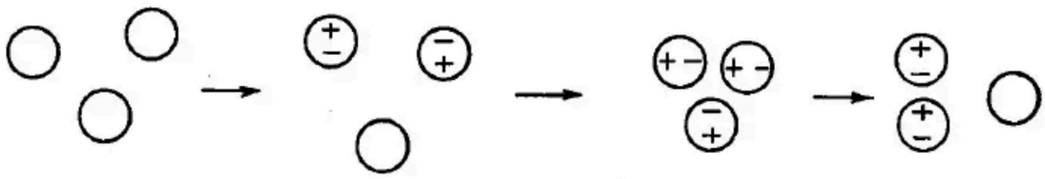
α – độ phân cực cảm ứng ;

μ – mômen lưỡng cực của phân tử có cực ;

r – khoảng cách giữa hai phân tử.

– *Lực khuếch tán* là lực hút giữa các phân tử không cực.

Do chuyển động không ngừng của các hạt nhân và các điện tử dẫn đến trong một khoảnh khắc nào đó chúng lệch pha nhau làm phân tử không cực xuất hiện lưỡng cực tạm thời và các phân tử không cực hút nhau nhờ các lưỡng cực tạm thời, gọi là lực khuếch tán (hình 2.29).



Hình 2.29. Tương tác khuếch tán

Năng lượng của tương tác khuếch tán tính theo công thức:

$$E_{kt} = \frac{3I\alpha^2}{4r^6}, \qquad (2.11)$$

I– năng lượng ion hóa ;

α – độ phân cực cảm ứng ;

r – khoảng cách giữa các phân tử.

Các loại lực hút giữa các phân tử gọi tên chung là lực Van der Waals. Năng lượng Van der Waals khoảng 5 – 8 kJ/mol.

Tuy nhiên nó có ý nghĩa rất lớn vì nó là nguyên nhân gây nên sự ngưng tụ các chất hơi, sự hòa tan các chất trong dung môi nước, sự hấp phụ hơi các chất trên bề mặt các pha ngưng tụ, v.v.

2.7. PHỨC CHẤT VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG ION PHỨC

Những hợp chất oxyt, bazơ, muối tạo thành từ các nguyên tử kết hợp với nhau nhờ một cặp điện tử hoặc một điện tử, hoặc một hay nhiều liên kết ion gọi là những hợp chất bậc nhất.

Những hợp chất tạo thành do các phân tử trung hòa gọi là hợp chất bậc cao. Ví dụ :

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_2 = 2KAl(SO_4)_2$$

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

Những hợp chất bậc cao khi hòa tan trong nước, phân tử của chúng phân ly hoàn toàn thành những ion đơn giản gọi là muối kép :

$$KAl(SO_4)_2 = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}.$$

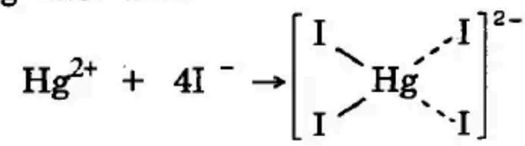
Những hợp chất bậc cao khi hòa tan trong nước chúng phân ly thành ion phức tạp (ion phức) gọi là phức chất :

$$K_2[Hg(I_4)] = 2K^+ + [HgI_4]^{2-}.$$

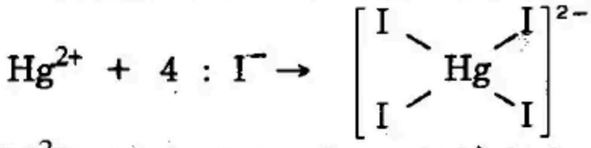
Ion $[HgI_4]^{2-}$ là ion phức.

Vậy những hợp chất trong phân tử của nó có chứa ion phức bền trong dung dịch cũng như ở trong tinh thể gọi là phức chất.

Định nghĩa này chưa hoàn hảo vì nó chứa bao hàm phức chất không phân ly. Theo Verne (1893), các phân tử có thể kết hợp được với nhau là do xuất hiện hóa trị phụ giữa các nguyên tử và ion. Trong hợp chất $K_2[HgI_4]$, ion Hg^{2+} kết hợp với hai ion I^- bằng hai hóa trị chính biểu thị bằng một gạch. Còn hai ion I^- còn lại kết hợp với ion Hg^{2+} bằng hóa trị phụ biểu thị bằng gạch không liền nét.



Thuyết liên kết hóa trị VB giải thích sự tạo thành ion phức như sau : ion Hg^{2+} có bốn orbitan trống ở lớp điện tử ngoài cùng gồm một orbitan 6*s* và ba orbitan 6*p*. Để có lợi về mặt năng lượng, các orbitan này lai hóa theo kiểu sp^3. Bốn orbitan lai hóa sp^3 là axepto nhận bốn cặp điện tử của bốn ion I^- :



Ion $[HgI_4]^{2-}$ có cấu trúc phân tử hình học tứ diện.

Thuyết liên kết cộng hóa trị đã cho phép giải thích bản chất liên kết hóa học giữa chất tạo phức với các phối tử và đồng thời giải thích cấu trúc hình học của phân tử phức chất.

Cấu tạo phân tử phức chất gồm ion phức và ion ngoại cầu liên kết với nhau bằng liên kết ion. Ion phức gọi là nội cầu, gồm chất tạo phức là ion trung tâm thường là ion kim loại nhóm B. Các phân tử hoặc anion liên kết với ion trung tâm bằng liên kết cộng hóa trị theo kiểu dono – axepto gọi là các phối tử. Số phối tử có trong ion phức gọi là số phối trí.

Trong phức chất $K_2[HgI_4]$, K^+ là ion ngoại cầu Hg^{2+} là ion trung tâm, I^- là phối tử, số phối trí là 4. Trong phức chất $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; Cl^- là ion ngoại cầu, Cr^{3-} là ion trung tâm, H_2O là phối tử, số phối trí là 6. Thông thường các phức chất có số phối trí là 4 hoặc 6.

BÀI TẬP

1) Theo phương pháp VB các phân tử sau đây có bao nhiêu liên kết cộng hóa trị: O_2, F_2, N_2. Hãy vẽ sơ đồ biểu thị sự xen phủ giữa các orbitan nguyên tử.

Sắp xếp các phân tử theo độ bền của chúng.

2) Hãy nêu cấu tạo hình học của các phân tử sau:

$$LiCl,\ BeCl_2,\ BCl_3,\ CCl_4$$

Vẽ sơ đồ biểu thị sự xen phủ giữa các orbitan nguyên tử.

3) Vẽ sơ đồ năng lượng của các phân tử:

$$B_2,\ C_2,\ N_2,\ O_2,\ F_2$$

Tính số liên kết cộng hóa trị theo phương pháp MO.

4) Vẽ sơ đồ năng lượng của các phân tử, ion sau:

$$O_2\ ,\quad O_2^+,\ O_2^-,\quad O_2^{2-}$$

$$N_2,\ N_2^{2-},\quad N_2^{2+}$$

– Độ dài liên kết của ion nào lớn nhất ? Giải thích.

– Phân tử ion nào bền nhất ? Giải thích.

5) Phân tử sau đây có bao nhiêu liên kết hóa học:

$Na_2[HgI_4]$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Hãy viết công thức cấu tạo và nói rõ cơ chế tạo thành từng liên kết.

6) Nguyên tử nitơ trong ion NH_4^+ và phân tử NH_3 có các orbitan lai hóa thuộc dạng nào? Cấu trúc hình học của chúng thế nào? Hãy giải thích.

CHƯƠNG III

TRẠNG THÁI TẬP HỢP CỦA CÁC CHẤT

Các chất tồn tại trong thiên nhiên ở một trong ba trạng thái : khí, lỏng, rắn tùy theo bản chất của chúng và điều kiện nhiệt độ áp suất. Chúng ta lần lượt nghiên cứu các trạng thái này.

3.1. TRẠNG THÁI KHÍ

Trạng thái khí của các chất được thuyết động học chất khí giả thiết như sau :

- Thể tích phân tử chất khí rất nhỏ không đáng kể so với thể tích chất khí chiếm chỗ ;
- Các phân tử luôn luôn chuyển động hỗn loạn. Khi va chạm chúng thay đổi vận tốc, cả về hướng và độ lớn ;
- Phân tử có hình cầu, va chạm giữa chúng là va chạm đàn hồi. Sau khi va chạm không có phần năng lượng nào chuyển thành nội năng phân tử.

Chất khí thỏa mãn giả thuyết trên gọi là khí lý tưởng. Mỗi trạng thái của một chất khí được đặc trưng bởi các đại lượng vật lý là áp suất p đo bằng pascan (Pa). Thể tích chất khí V chiếm chỗ đo bằng mét khối. Nhiệt độ của chất T khí đo bằng nhiệt độ kenvin (^{o}K).

Giữa các đại lượng này có quan hệ hàm số :

$$p = f(V.T).$$

Xét một mol khí lý tưởng ta thu được phương tình trạng thái của nó (phương trình Clapeyron) :

$$pV_r = RT. \tag{3.1}$$

V_r – thể tích mol;

R – hằng số khí lý tưởng, R = 8,315 J/mol.K.

Nếu tính với n mol khí thì:

$$V = n V_r, \quad n = \frac{m}{M},$$

V – thể tích n mol khí;

m – khối lượng của n mol khí;

M – khối lượng mol hay phân tử gam.

Phương trình trạng thái của khí lý tưởng là:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \tag{3.2}$$

Mặt khác áp dụng định luật cơ học cho chuyển động các phân tử khí và thực hiện một số biến đổi toán học ta thu được biểu thức

$$pV_r = \frac{1}{3} N_A m_o U^2, \tag{3.3}$$

trong đó N_A – số Avogadro;

m_o – khối lượng một phân tử khí;

U – vận tốc toàn phương trung bình:

$$U = \sqrt{\frac{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + \ldots + U_n^2}{n}}$$

ở đây U_1, U_2, U_3, ..., U_n – vận tốc của các phân tử khí 1, 2, 3, ..., n.

Từ phương trình:

$$\frac{1}{3} N_A m_o U^2 = RT$$

$$N_A m_o = M$$

$$U = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{3.5}$$

Gọi $E_đ$ là động năng trung bình:

$$\overline{E}_đ = \frac{m_o U^2}{2} = \frac{3}{2}\frac{RT}{N_A}$$

$k = \dfrac{R}{N_A} = 1{,}38.10^{-23}$ J/K là hằng số Boltzmann

$$\overline{E}_đ = \frac{3}{2}kT. \tag{3.6}$$

Vậy động năng trung bình của các phân tử là hàm của nhiệt độ.

Mặt khác, khi các phân tử khí va chạm với nhau dẫn đến vận tốc của các phân tử khí thay đổi về độ lớn và về hướng. Mỗi phân tử ở điều kiện nhiệt độ và áp suất xác định có động năng là:

$$E_i = \frac{m_o U_i^2}{2} \neq \overline{E}_đ$$

Chẳng hạn, hệ gồm N phân tử trong đó có

N_1 phân tử có $E_1 = \dfrac{m_o U_1^2}{2}$

N_2 phân tử có $E_2 = \dfrac{m_o U_2^2}{2}$

. . . . . .

N_i phân tử có $E_i = \dfrac{m_o U_i^2}{2}$

. . . . . .

M_{max} phân tử có $E_{max} = \dfrac{m_o U_{max}^2}{2}$

$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots + N_{max} = N$

$E_1, E_2, E_3, \ldots, E_{max} \neq \overline{E}_đ$

Như thế có nghĩa là ứng với mỗi giá trị của vận tốc chuyển động phân tử U_i thì có một số phân tử N_i nào đó xác định. Như thế là có sự phân bố phân tử theo vận tốc chuyển động của chúng. Boltzmann đã công thức hóa bằng hệ thức:

$$\frac{N_i}{N} = ae^{-E_i/kT} \qquad (3.7)$$

trong đó N_i – số phân tử có động năng E_i chuyển động với vận tốc U_i;

N – tổng số phân tử khí có trong hệ;

e – cơ số logarit tự nhiên;

k – hằng số Boltzmann;

T – nhiệt độ tuyệt đối;

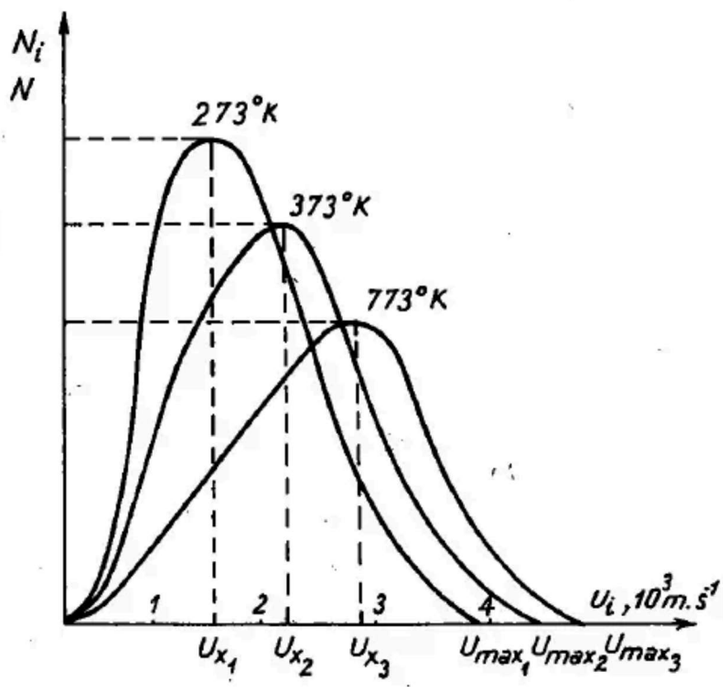
a – hệ số.

Hình vẽ 3.1 biểu thị sự phân bố phân tử hydro theo vận tốc chuyển động.

Vận tốc U_x ứng với xác suất tồn tại của các phân tử cao nhất.

Còn ở U_o và U_{max} thì $\frac{N_i}{N} = 0$.

Nhiệt độ tăng thì U_x tăng và giá trị của N_i/N ứng với vận tốc U_x sẽ giảm đi (hình 3.1).



Hình 3.1. Sự phân bố các phân tử hydro theo vận tốc chuyển động

Sự nghiên cứu về động học chất khí có ý nghĩa quan trọng khi nghiên cứu động hóa học.

Từ phương trình trạng thái khí lý tưởng ta thấy rằng ở nhiệt độ và thể tích không đổi thì áp suất là hàm số của số mol khí. Mỗi hỗn hợp khí gồm các khí *a*, *b*, *c* có số mol n_a, n_b, n_c và $n_a + n_b + n_c = n$

$$p = n\frac{RT}{V} = (n_a + n_b + n_c)\frac{RT}{V} = n_a\frac{RT}{V} + n_b\frac{RT}{V} + n_c\frac{RT}{V}$$

$$p = p_a + p_b + p_c \ . \qquad (3.8)$$

Đó là công thức toán học của định luật Dalton (1792) : "Áp suất toàn phần của hỗn hợp khí bằng tổng số áp suất riêng phần từng khí có trong hỗn hợp".

Giả thuyết về chất khí theo quan điểm của thuyết động học phân tử áp dụng cho các khí ở áp suất không lớn.

Khi khối lượng riêng của chất khí có ý nghĩa so với khối lượng riêng của hơi bão hòa chất đó ở cùng nhiệt độ thì áp suất tính theo phương trình trạng thái khí lý tưởng bị sai lệch đáng kể so với thực nghiệm.

Năm 1860, Van der Waals đã bổ sung vào phương trình trạng thái khí lý tường những thừa số phản ánh tính chất của khí thực. Đối với khí thực. lực tương tác giữa các phân tử khí dẫn đến làm tăng áp suất lên một đại lượng là :

$$p_i = \frac{a}{V_r^2} \ .$$

Mặt khác, thể tích tổng cộng của các phân tử khí của một mol khí là đáng kể được biểu diễn bằng thừa số *b* :

$$b = \frac{1}{6}\pi d^3.N_A \ ,$$

d - đường kính phân tử ;

N_A - số Avogadro.

Như vậy thể tích không gian tự do là $V - b$.

Giá trị các đại lượng *a*, *b* của một số chất xem ở bảng 3.1.

Phương trình trạng thái của khí thực (phương trình Van der Waals) có dạng :

$$\left(p + \frac{a}{V_r^2}\right)\left(V_r - b\right) = RT. \qquad (3.9)$$

Bảng 3.1

Khí	a, $(m^3)^2.N.m^{-2}.mol^{-2}$	b, $m^3.mol^{-1}$	Khí	a, $(m^3)^2.N.m^{-2}.mol^{-2}$	b, $m^3.mol^{-1}$
H_2	$0,24.10^{11}$	0,026.10-3	N_2	$1,39.10^{11}$	0,039.10-5
O_2	$1,36.10^{11}$	$0,0318.10^{-5}$	H_2O	$5,46.10^{11}$	$0,630.10^{-5}$
Cl_2	$6,49.10^{11}$	$0,0562.10^{-5}$	CO_2	$3,59.10^{11}$	$0,0426.10^{-5}$

Ví dụ : Tính áp suất của khí CO_2 ở 0^oC, chứa 1 mol/l. Cho biết $a = 3,59.10^{11}$; $b = 0,04.10^{-5}$.

Theo phương trình Clapeyron :

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{8,31.273}{10^{-3}} = 2268630 \text{ Pa}.$$

Theo phương trình Van der Waals :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8,31.273}{10^{-3} - 0,04.10^{-5}} - \frac{3,59.10^{-11}}{10^{-6}} = 1934000 \text{ Pa}.$$

Phương trình Van der Waals cho phép tính các đại lượng đặc trưng cho trạng thái của khí thực phù hợp với thực nghiệm.

Khi áp suất của khí giảm thể tích mol của chất khí tăng, thì b và a/V^2 rất nhỏ trở thành không đáng kể. Phương trình Van der Waals chuyển thành phương trình trạng thái khí lý tưởng.

3.2. TRẠNG THÁI RẮN

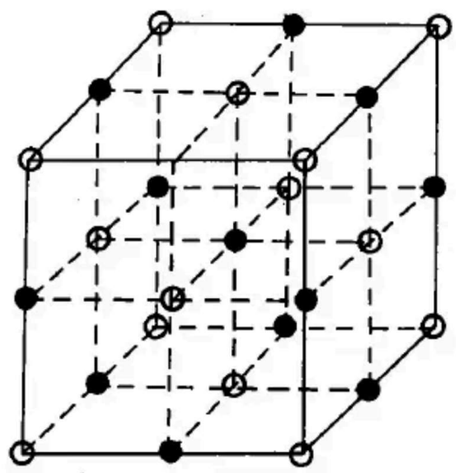
Các phần tử (phân tử, nguyên tử, ion) cấu thành trạng thái rắn cách nhau một khoảng rất nhỏ, nên lực tương tác giữa các phần tử bên cạnh nhau rất lớn ; do đó các phần tử chỉ dao động quanh vị trí cân bằng.

Mật độ các phần tử cấu thành trạng thái rắn rất cao, nên thể tích hầu như không phụ thuộc vào áp suất. Bởi vậy, trạng thái rắn của các chất không chịu nén.

Tùy theo tính trật tự của các phần tử cấu thành trạng thái rắn người ta phân biệt hai loại trạng thái rắn sau.

3.2.1. Chất kết tinh và chất vô định hình

Chất kết tinh là chất có cấu trúc tinh thể. Trong tinh thể các phân tử phân bố theo một quy luật xác định tạo thành mạng lưới không gian, điểm đặt của mỗi phần tử là nút lưới, ví dụ, tinh thể NaCl mô tả trong hình 3.2. Chúng ta thấy mỗi ion dương natri (Na^+) được liên kết với sáu ion âm clo (Cl^-). Ngược lại mỗi ion Cl^- liên kết với sáu ion Na^+. Quy luật phân bố này dẫn đến tinh thể NaCl có hình lập phương.



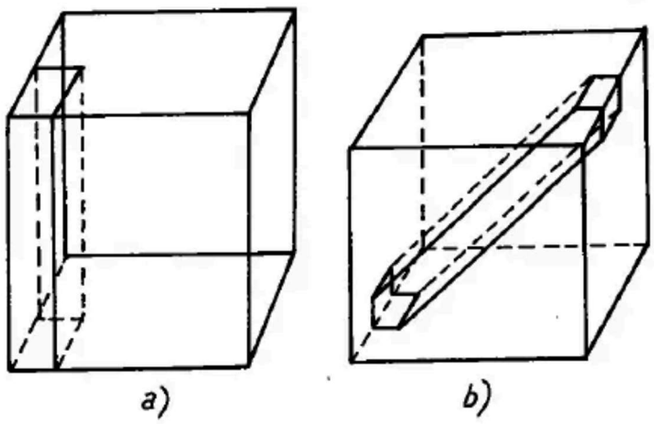
Hình 3.2. Cấu tạo mạng tinh thể NaCl : ● – Na^+ ; o – Cl^-

Chất kết tinh có điểm nóng chảy xác định. NaCl nóng chảy ở 800°C. Các tính chất vật lý như độ bền cơ học, độ truyền nhiệt, truyền quang có tính chất bất đẳng hướng (còn gọi là tính chất chiều).

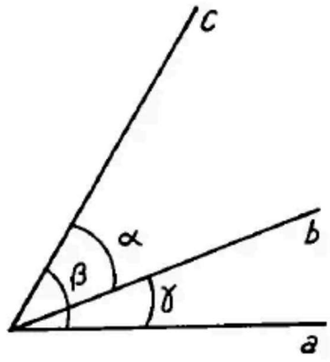
Thật vậy, ta cắt hai thỏi tinh thể muối ăn, một thỏi theo chiều vuông góc với tinh thể lập phương (hình 3.3a), một thỏi theo chiều đường chéo (hình 3.3b), rồi xác định cường độ chịu uốn, thì thỏi tinh thể cắt theo chiều vuông góc có cường độ chịu uốn nhỏ hơn 2,5 lần so với thỏi tinh thể cắt theo chiều đường chéo.

Trạng thái vô định hình không có cấu trúc tinh thể, ví dụ, bitum, thủy tinh, mồ hóng, chất dẻo, ... Các phần tử cấu tạo thành trạng thái vô định hình phân bố không theo quy luật.

Nhiệt độ nóng chảy của trạng thái này cũng không xác định được rõ ràng. Khi nung nóng đầu tiên nó mền rồi chuyển sang trạng thái chảy nhớt, cuối cùng chảy lỏng hoàn toàn.



Hình 3.3



Hình 3.4

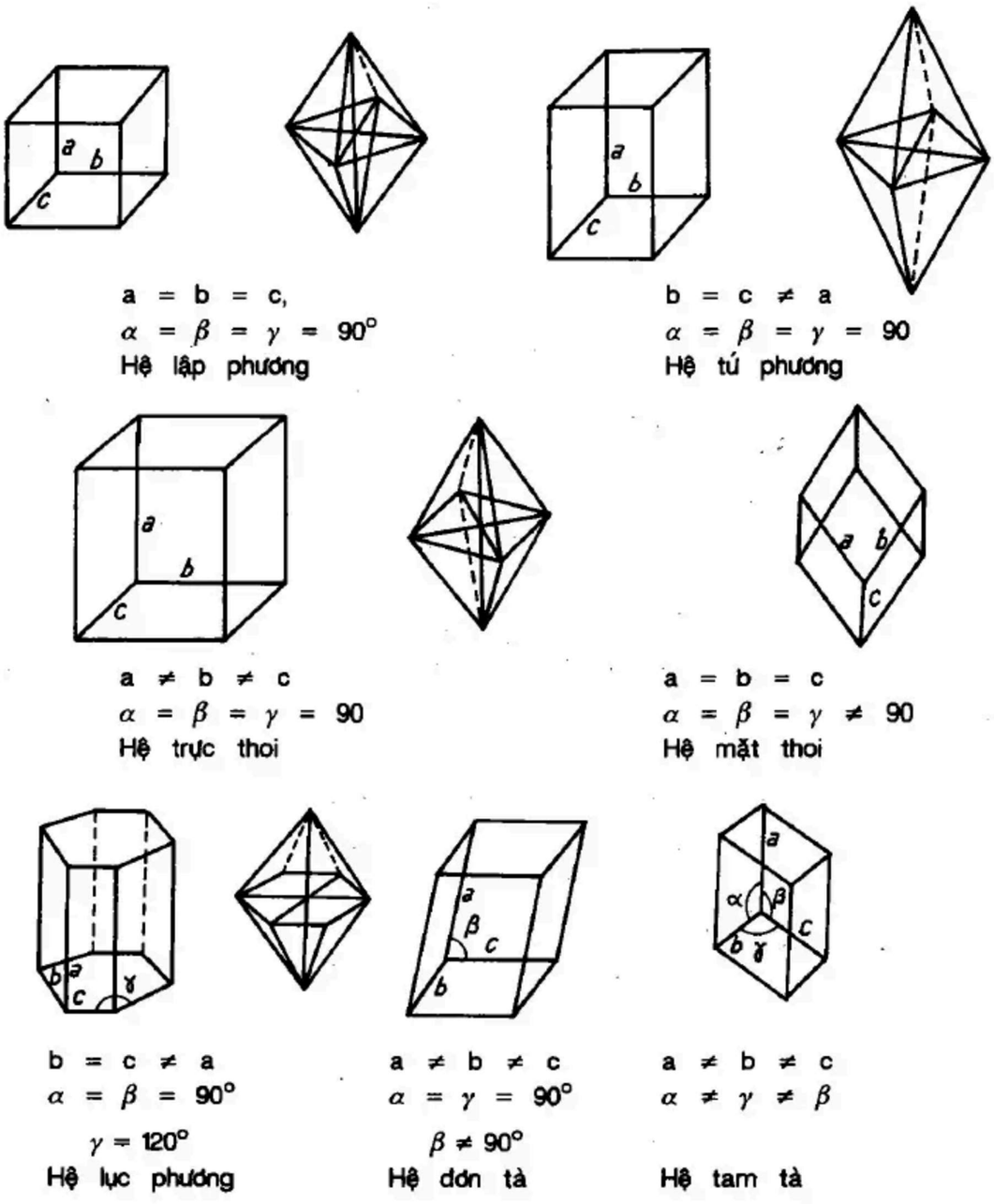
Các tính chất cơ học, quang học, sự truyền nhiệt, ... không có tính chất chiếu tức là có tính đẳng hướng.

Các chất kết tinh tạo thành tinh thể có dạng hình học khác nhau. Các dạng hình học của tinh thể được phân biệt bằng ba trục tinh thể. Các trục này khác với trục toạ độ ở chỗ, các góc tạo thành từ ba trục này có thể là góc vuông, góc nhọn (hình 3.4). Tùy thuộc độ dài của các trục tinh thể và độ lớn của các góc giữa các trục tinh thể, mà có thể phân thành bảy loại tinh thể: lập phương, tứ phương, trực thoi, mặt thoi, lục phương, đơn tà, tam tà (hình 3.5).

3.2.2. Liên kết hóa học trong tinh thể

Liên kết hóa học trong tinh thể có thể là liên kết ion, liên kết nguyên tử, liên kết Van der Waals hoặc liên kết kim loại tùy theo bản chất phần tử chiếm giữ vị trí nút mạng tinh thể.

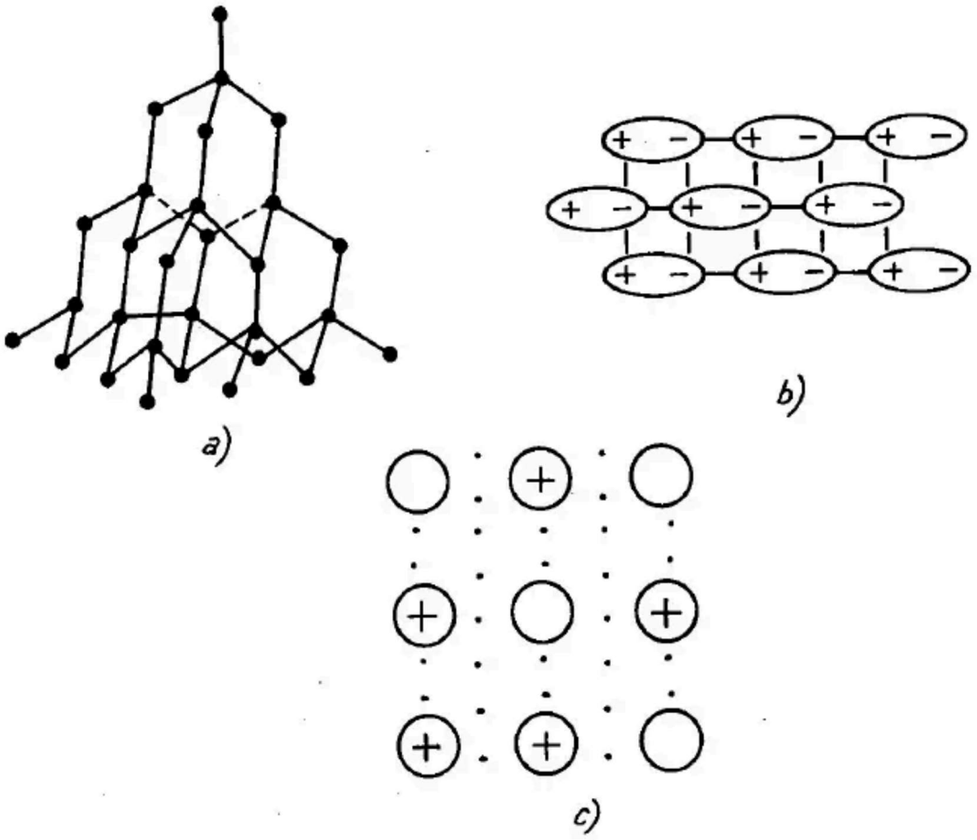
1) *Mạng nguyên tử* : nút mạng là các nguyên tử, liên kết giữa các nguyên tử là liên kết cộng hóa trị, ví dụ, kim cương (hình 3.6a).



Hình 3.5

2) *Mạng tinh thể ion* : nút mạng là các ion âm hoặc dương, liên kết giữa các ion là liên kết ion, ví dụ, các muối kết tinh (hình 3.2).

3) *Mạng tinh thể phân tử* : nút mạng tinh thể là các phân tử có cực hay không cực, chúng liên kết với nhau bằng lực hút giữa các phân tử hay liên kết hydro, ví dụ, tinh thể H_2O, H_2S, CO_2 (hình 3.6b).



Hình 3.6. Mạng tinh thể

4) *Mạng tinh thể kim loại* : nút mạng là các ion dương và các nguyên tử trung hòa điện liên kết giữa các ion dương thực hiện nhờ khí quyển điện tử hóa trị (hình 3.6c). Lực liên kết này rất bền chắc và không có tính chất bão hòa gọi là liên kết kim loại.

3.2.3. Tính đa hình và tính đồng hình

1) *Tính đa hình* : Một chất do điều kiện kết tinh tạo ra nhiều loại tinh thể có hình dạng khác nhau gọi là có tính đa hình. Ví dụ :

– Silic dioxyt có thể có các dạng thù hình :

α – SiO_2 (Thạch anh) $\longrightarrow$ tridimit $\longrightarrow$ critobalit

– Cacbon có thể có các dạng thù hình sau : kim cương (tinh thể tứ diện đều) ; graphit (tinh thể lục phương) ; cacbon vô định hình.

2) *Tính đồng hình* : Nhiều chất khác nhau về thành phần phân tử nhưng có bán kính các ion tương tự gần bằng nhau, khi kết tinh cho ta cùng một loại tinh thể giống nhau cả về hình dạng và kích thước. Những chất đó gọi là chất đồng hình, còn tính chất đó gọi là tính đồng hình. Ví dụ : $MgSO_4.7H_2O$, $NiSO_4.7H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$ kết tinh cùng một loại tinh thể trực thoi.

$CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$ kết tinh cùng một loại tinh thể tam tà.

Những chất đồng hình nếu thực hiện đồng kết tinh từ dung dịch thì sẽ tạo thành tinh thể hỗn hợp gọi là dung dịch rắn thay thế. Ví dụ, cho $MgSO_4$ và $NiSO_4$ hòa tan vào nước, sau đó đem cô cạn thì từ dung dịch kết tinh cho ta một loại tinh thể gọi là dung dịch rắn, trong đó ion Mg^{2+} có thể thay thế bằng ion Ni^{2+} (và ngược lại) ở các nút mạng tinh thể.

3.3. TRẠNG THÁI LỎNG

Trước đây người ta cho rằng các phân tử chất lỏng phân bố thiếu trật tự và chuyển động hỗ loạn như ở trạng thái khí. Nhưng đến những năm hai mươi của thế kỷ này, quan niệm về cấu tạo chất lỏng đã thay đổi.

Sự nghiên cứu chất lỏng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ điện tử đã khẳng định rằng trong phạm vi nhỏ của trạng thái lỏng, các phân tử sắp xếp có trật tự, nhưng trong phạm vi rộng từ 10^{-9} – 2.10^{-9} m thì tính trật tự không còn.

Năm 1927, Stuwar đưa ra ý kiến chất lỏng có cấu tạo bán tinh thể. Ông cho rằng ở trạng thái lỏng tồn tại những nhóm

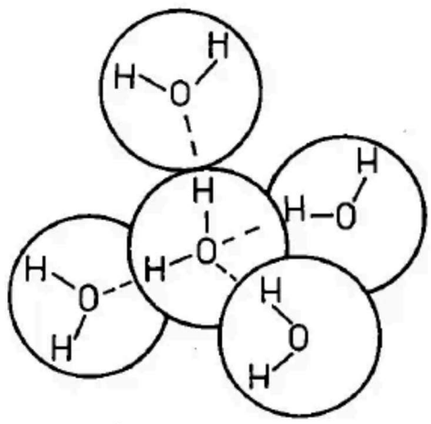
gồm hàng trăn phân tử sắp xếp có trật tự tạo thành mạng tinh thể tồn tại như những đảo nhỏ rải rác trong môi trường các phân tử chuyển động hỗn loạn. Trong một thời gian ngắn, ở nơi này các nhóm phân tử bị tan vỡ do chuyển động nhiệt thì ở nơi khác nó lại được hình thành.

Như vậy cấu tạo chất lỏng là trung gian giữa chất rắn và chất khí.

Theo quan điểm này, nước ở trạng thái lỏng gồm những mảng tinh thể tứ diện trôi nổi trong các phân tử nước và dimer của nó.

Ở trạng thái rắn, nước đá có cấu trúc tứ diện nhờ liên kết hydro xuất hiện giữa các phân tử nước.

Sự định hướng này do sự lai hóa sp^3 của nguyên tử oxy trong phân tử nước. Bốn đám mây sp^3 định hướng theo bốn phương của các đỉnh tứ diện. Hai orbitan liên kết với hai nguyên tử hydro bằng liên kết cộng hóa trị. Còn hai orbitan tạo bởi hai cặp điện tử tự do của nguyên tử oxy liên kết với hai nguyên tử hydro của hai phân tử nước bên cạnh bằng liên kết hydro theo cơ chế cho–nhận (hình 3.7).



Hình 3.7

Cấu trúc tứ diện của nước đá có độ rỗng lớn, dẫn đến nước đá có khối lượng riêng nhỏ hơn nước ở trạng thái lỏng. Khi nóng chảy, liên kết hydro bị phá vỡ một phần tạo thành các mảng tinh thể tứ diện (trật tự gần) phân bố trong các phân tử nước và dimer của nó. Các phân tử nước chui vào các thể tích rỗng của các mảng tinh thể tứ diện dẫn đến độ rỗng của nước ở trạng thái lỏng giảm nên khối lượng riêng của nước ở trạng thái lỏng lớn hơn khối lượng riêng của nước đá.

BÀI TẬP

1) Xác định áp suất riêng phần của hỗn hợp khí gồm O_2 và SO_2 có thể tích lần lượt là 2 lít và 4 lít lấy ở áp suất như nhau là 100 kPa. Thể tích hỗn hợp là 6 lít.

2) Trộn 0,04 m^3 khí N_2 ở áp suất p = 96 kPa với 0,02 m^3 O_2. Thể tích chung của hỗn hợp là 0,06 m^3. Áp suất toàn phần là 97,6 kPa. Tính áp suất của oxy trước khi trộn.

3) 250 ml hydro thu được trên mặt nước ở 26°C và áp suất 98,7 kPa. Áp suất hơi nước bão hòa ở nhiệt độ này là 3,4 kPa. Tính thể tích khí hydro ở điều kiện tiêu chuẩn và khối lượng của nó.

4) a. Tính áp suất riêng phần của hỗn hợp khí khi trộn 2 lít khí A ở áp suất p = 700 mmHg với 3 lít khí B ở áp suất p = 800 mmHg ở 27°C.

b. Tính áp suất toàn phần của hỗn hợp

c. Tính số gam mỗi khí trong hỗn hợp nếu A là hydro, B là oxy.

Biết thể tích hỗn hợp là 5 lít.

5) a. Xác định phân tử lượng của một hỗn hợp khí gồm 60% Cl_2, 25% Br_2 và 15% O_2 theo khối lượng.

b. Tính thành phần hỗn hợp theo thể tích.

CHƯƠNG IV

NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động học nghiên cứu sự trao đổi năng lượng giữa hệ nghiên cứu và môi trường, sự chuyển hóa lẫn nhau giữa các dạng năng lượng, đặc biệt giữa nhiệt năng và các dạng năng lượng khác. Đồng thời nhiệt động học cũng xem xét xu thế diễn biến và giới hạn của các quá trình đó.

Việc ứng dụng các nguyên lý của nhiệt động vào trong hóa học làm xuất hiện ngành nhiệt động hóa học. Nhiệt động hóa học cho phép xác định không chỉ năng lượng (nhiệt lượng) kèm theo quá trình hóa học, mà còn cho phép xác định chiều và giới hạn của quá trình hóa học đó từ mối quan hệ giữa các tính chất vĩ mô của hệ như thể tích, áp suất, nhiệt độ ... mà không đòi hỏi hiểu biết về các tính chất vi mô của hệ như cấu tạo nguyên tử, phân tử, hoặc cơ chế của quá trình.

Ngược lại, nhiệt động thống kê cho phép tính toán các tính chất vĩ mô từ tính chất của các nguyên tử, các phân tử và năng lượng tương tác của chúng. Nó cho phép giải thích ý nghĩa vật lý và tìm được giá trị tuyệt đối của các đại lượng nhiệt động.

Nhiệt động bất cân bằng (bất thuận nghịch) cho phép nghiên cứu các quá trình với động lực lớn thường xảy ra trong kỹ thuật, khiến cho việc giải quyết các vấn đề của hệ chất nghiên cứu càng thỏa đáng, tin cậy và thuận lợi cho việc ứng dụng.

4.1. CÁC KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA

4.1.1. Hệ và môi trường

Hệ là phần không gian của một vật thể hoặc một nhóm vật thể được chọn ra làm đối tượng nghiên cứu. Nó có thể có bề mặt phân cách thực hoặc tưởng tượng với phần còn lại.

Môi trường là phần không gian còn lại bao quanh hệ.

Giữa hệ và môi trường có thể có trao đổi chất cũng như trao đổi năng lượng mà hình thành các loại hệ : hệ hở (mở), hệ kín, hệ cô lập.

Hệ hở là hệ có trao đổi chất và năng lượng với môi trường. Ví dụ, phần nước lỏng trong một cốc nước là hệ hở vì nước có thể bay hơi lên khi độ ẩm không khí thấp, nước trong không khí có thể ngưng tụ lại rơi vào cốc nước khi ta làm hơi nước trong không khí phía trên miệng cốc quá bão hòa, như vậy giữa hệ và môi trường có sự trao đổi chất. Khi nhiệt độ nước trong cốc cao hơn nhiệt độ không khí, nước sẽ bị nguội dần ; còn khi nhiệt độ của nước thấp hơn không khí, nước sẽ bị nóng lên, như vậy là giữa hệ và môi trường có sự trao đổi nhiệt (năng lượng).

Hệ kín là hệ chỉ có trao đổi năng lượng với môi trường. Ví dụ, một khối lượng khí chứa trong một xilanh mà pittông trượt không ma sát, đủ kín để khí trong xilanh không lọt ra ngoài và khí ở bên ngoài không lọt vào xilanh.

Khi môi trường có nhiệt độ cao hơn không khí trong hệ, thì có một lượng nhiệt được truyền vào hệ, khí trong hệ bị đun nóng sẽ giãn nở đẩy pittông, khí trong hệ đã sinh công. Còn khi nhiệt độ môi trường thấp hơn, một lượng nhiệt từ hệ khí truyền ra môi trường, hệ khí co lại kéo pittông vào, khí trong hệ đã nhận công. Như vậy giữa hệ khí trong xilanh và môi trường chỉ có sự trao đổi năng lượng dưới dạng nhiệt và công.

Hệ cô lập là hệ chẳng những không trao đổi chất, mà còn không trao đổi năng lượng với môi trường. Ví dụ, một lượng nước đựng trong phích lý tưởng. Ở đây nước không trao đổi chất và không trao đổi năng lượng với môi trường là vỏ phích và không khí bao quanh.

4.1.2. Trạng thái và thông số trạng thái

Trạng thái vĩ mô của hệ được xác định bởi tập hợp các đại lượng vật lý như áp suất, nhiệt độ, thành phần hóa học, thể tích,

khối lượng, v.v. Các đại lượng đó được gọi là các thông số trạng thái.

Nếu giữa các thông số trạng thái có sự liên hệ với nhau bằng các phương trình, thì số thông số trạng thái cần thiết để biểu diễn trạng thái sẽ giảm đi. Ví dụ, trạng thái của khí lý tưởng trong hệ kín được biểu diễn bằng các thông số trạng thái : áp suất p, nhiệt độ T, thể tích V, số mol n. Nhưng vì các thông số này liên hệ với nhau bằng phương trình trạng thái của khí lý tưởng là $pV = nRT$, do vậy chỉ cần ba trong bốn thông số đó là đủ xác định trạng thái của hệ. Có hai loại thông số trạng thái là thông số trạng thái khuếch độ (dung độ) và thông số trạng thái cường độ.

Thông số trạng thái khuếch độ là những thông số trạng thái tỷ lệ với lượng chất, ví dụ, thể tích, khối lượng, số mol ; v.v. Thông số trạng thái cường độ là thông số không tỷ lệ với lượng chất, ví dụ, nhiệt độ, áp suất, nồng độ, v.v.

4.1.3. Hàm trạng thái

Hàm trạng thái là hàm mà giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các thông số của hệ, nghĩa là nó không phụ thuộc vào những biến đổi trước đó của hệ.

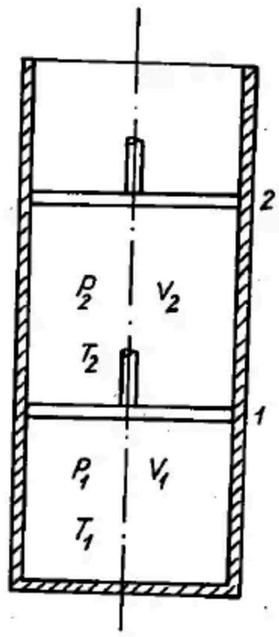
Ví dụ, n mol khí lý tưởng được đặc trưng bằng hàm trạng thái $pV = nRT$; ở trạng thái *1* nó có giá trị $P_1V_1 = nRT_1$, ở trạng thái *2* nó có giá trị $P_2V_2 = nRT_2$, nghĩa là dù cách biến đổi để đưa nó từ trạng thái *1* về trạng thái *2* như thế nào, hoặc ngược lại từ trạng thái *2* về trạng thái *1* như thế nào thì giá trị ở trạng thái *1* và trạng thái *2* chỉ phụ thuộc vào thông số trạng thái nhiệt độ.

Bất cứ một thông số trạng thái nào đều có thể là một hàm trạng thái, nếu nó được mô tả qua các thông số trạng thái khác nhờ một hàm. Ví dụ, nếu ta mô tả nhiệt độ của n mol khí lý tưởng qua hàm $T = \dfrac{PV}{nR}$ thì T cũng là hàm trạng thái và ở

trạng thái *1* giá trị của hàm là $T_1 = \dfrac{P_1V_1}{nR}$ và ở trạng thái *2* giá trị của hàm là $T_2 = \dfrac{P_2V_2}{nR}$. Nghĩa là giá trị của hàm chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái p, V mà không phụ thuộc vào sự biến đổi từ trạng thái này tới trạng thái khác.

4.1.4. Quá trình và thông số quá trình

Ta xét n mol khí lý tưởng chứa trong xilanh (hình 4.1). Ứng với vị trí *1* của pittông, hệ ở trạng thái *1* có các thông số trạng thái p_1, V_1, T_1. Khi làm nóng khí sẽ giãn nở đưa pittông đến vị trí 2, hệ ở trạng thái *2* có các thông số trạng thái áp suất p_2, V_2, T_2. Ta nói rằng hệ đã thực hiện một quá trình và chuyển từ trạng thái *1* đến trạng thái *2*. Trong quá trình đó hệ nhận từ môi trường một năng lượng dưới dạng nhiệt lượng Q và thực hiện một công giãn nở A tác động lại môi trường.



Hình 4.1

Ta có $$A = \int_1^2 p\,dV \qquad (4.7)$$

Rõ ràng nhiệt và công là các thông số của quá trình, chúng phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình đưa hệ từ trạng thái *1* tới trạng thái *2*.

Có thể có những loại quá trình như :

- quá trình đẳng nhiệt, nếu khi tiến hành nhiệt độ của hệ không đổi (T = const) ;
- quá trình đoạn nhiệt, nếu khi tiến hành hệ không trao đổi nhiệt với môi trường ($Q = 0$) ;
- quá trình đẳng tích, nếu khi tiến hành thể tích hệ không đổi (V = const), cũng có nghĩa công giãn nở của hệ :

$$A = \int_1^2 p\,dV = 0 ;$$

– quá trình đẳng áp, nếu khi tiến hành áp suất của hệ không đổi (p = const).

4.1.5. Trạng thái cân bằng

Một hệ ở trạng thái cân bằng nếu các thông số trạng thái của nó không biến đổi theo thời gian. Các thông số trạng thái như áp suất, nhiệt độ, hóa thế tại mọi điểm là như nhau, nghĩa là đồng thời có cân bằng cơ học, cân bằng nhiệt và cân bằng hóa học (bao gồm cả cân bằng cấu tử giữa các pha).

4.1.6. Quy ước dấu khi hệ trao đổi năng lượng với môi trường

Hệ nhận nhiệt của môi trường thì $Q > 0$; hệ tỏa nhiệt cho môi trường thì $Q < 0$.

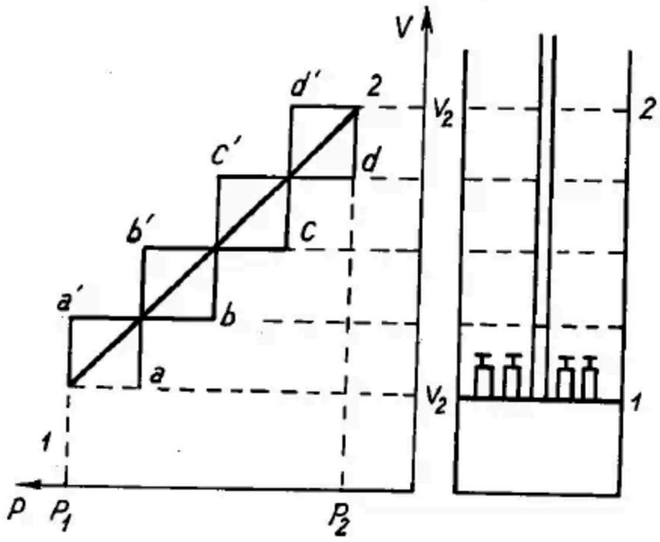
Hệ nhận công của môi trường $A < 0$; hệ sinh công cấp cho môi trường $A > 0$.

4.1.7. Quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch

Ta khảo sát sự nén và giãn nở của khí trong xilanh thẳng đứng có pittông trượt không ma sát. Nếu cho dần những quả gia trọng có khối lượng như nhau lên bề mặt trên của pittông thì hệ khí bị nén và quá trình được biểu thị bằng đường răng cưa *2d'c'b'a'1* (hình 4.2). Khi lấy dần gia trọng ra khỏi bề mặt pittông thì hệ khí giãn nở theo đường răng của *1 a b c d 2*. Bước của răng cưa phụ thuộc vào độ lớn của gia trọng. Ta thấy rằng công nén lớn hơn công giãn và hiệu giữa công nén và công giãn ($A_{nén} - A_{giãn}$) chính bằng diện tích giới hạn bởi hai đường răng cưa, và nó có giá trị lớn hơn không.

Nếu ta thay toàn bộ gia trọng bằng các hạt cát mịn có tổng khối lượng tương đương thì quá trình nén hoặc giãn thực hiện liên tục với từng hạt cát sẽ hoàn toàn trùng nhau và chính là đường cong *1 – 2* hoặc *2–1* ở đồ thị hình 4.2. Lúc này thì

$A_{nén} - A_{giãn} = 0$, như vậy cả hệ và môi trường đều khôi phục hoàn toàn khi hệ thực hiện chu trình nén-giãn *1-2-1*. Vậy quá trình thuận nghịch là quá trình diễn ra vô cùng chậm thông qua một loạt các trạng thái cân bằng trung gian kế tiếp nhau, sao cho hai trạng thái cân bằng kế tiếp nhau có các thông số trạng thái sai khác vô cùng bé.



Hình 4.2

Nếu hệ chuyển theo chiều ngược lại về trạng thái đầu thì cả hệ và môi trường đều được khôi phục hoàn toàn.

Thực tế không tồn tại các quá trình thuận nghịch. Các quá trình tự nhiên đều là các quá trình bất thuận nghịch. Sự khuếch tán chất từ chỗ có nồng độ cao đến chỗ có nồng độ thấp, sự truyền nhiệt từ vật nóng hơn sang vật lạnh hơn, ... đều là các quá trình bất thuận nghịch, bởi vì muốn đưa hệ trở lại trạng thái ban đầu cần phải tiêu tốn công, có nghĩa là phải lấy bớt năng lượng của môi trường, tức là làm thay đổi trạng thái ban đầu của môi trường.

4.2. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ I VÀO HÓA HỌC. NHIỆT HÓA HỌC

4.2.1. Nguyên lý I của nhiệt động học

Vật chất luôn luôn chuyển động. Năng lượng là thước đo sự chuyển động của vật chất. Vật chất cùng các hình thức chuyển động của nó không ngừng biến đổi song luôn luôn bảo toàn về

khối lượng cũng như về năng lượng Nguyên lý I là một trường hợp riêng của quy luật về bảo toàn năng lượng.

4.2.1.1. Nội năng

Một hệ khí thực hiện một quá trình đoạn nhiệt sinh công từ trạng thái *1* đến trạng thái *2* thì công sinh ra A_{dn} chính là do sự chênh lệch năng lượng ở giữa hai trạng thái đó :

$$A_{dn} = U_2 - U_1. \tag{4.1}$$

Nếu hệ thực hiện một quá trình đẳng tích thì hệ chỉ trao đổi lượng nhiệt Q_{dgn} với môi trường. Lượng nhiệt trao đổi này cũng chính là do sự chênh lệch về năng lượng giữa hai trạng thái cuối và đầu :

$$Q_{dgn} = U_2 - U_1. \tag{4.2}$$

Hàm trạng thái đặc trưng cho các trạng thái đầu và cuối đó được gọi là nội năng. Vậy là trong các quá trình trên hệ sinh công hay nhận công, sinh nhiệt hay nhận nhiệt, đều đã tự biến đổi nội năng một lượng :

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Nội năng của hệ được hiểu là toàn bộ năng lượng nội tại tiềm tàng trong hệ bao gồm động năng chuyển động tĩnh tiến, chuyển động quay của phân tử ; năng lượng dao động của nguyên tử, năng lượng dao động của hạt nhân nguyên tử ; động năng chuyển động của điện tử ; thế năng tương tác giữa các phân tử, nguyên tử.

Nội năng của một mol khí là hàm trạng thái $U_o = U_o(p,V_o,T)$. Tuy nhiên ba thông số p, V_o, T có mối liên hệ qua phương trình trạng thái $pV_o = RT$ nên chỉ có hai trong ba biến số là độc lập, bởi vậy có thể coi $U_o = U_o(p, T)$ hoặc $U_o = U_o(V_o, T)$.

Khí lý tưởng không có sự tương tác giữa các phân tử, cho nên nội năng của một mol khí lý tưởng độc lập với áp suất cũng như với thể tích, bởi vậy nội năng của một mol khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ $U_o = U_o(T)$.

4.2.1.2. Biểu thức toán học của nguyên lý I

Giả sử có một hệ khí thực hiện quá trình từ trạng thái 1 với nội năng U_1 sang trạng thái 2 có nội năng U_2. Trong quá trình này hệ trao đổi với môi trường một nhiệt lượng Q và một công A. Nguyên lý I của nhiệt động khẳng định rằng :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A. \tag{4.3}$$

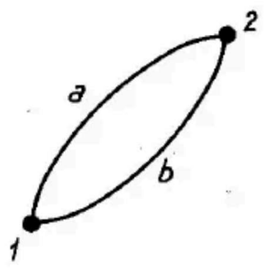
Nghĩa là theo nguyên lý I nếu hệ nhận nhiệt lượng Q thì sẽ sinh công A và tăng thêm nội năng một lượng ΔU ; ngược lại nếu giảm nội năng đi một lượng ΔU và nhận một công A thì có thể chuyển cho môi trường một lượng nhiệt Q. Còn ΔU chính là sự biến thiên nội năng khi hệ chuyển từ trạng thái *1* sang trạng thái *2*. Giá trị của ΔU là không đổi dù cho cách đi của hệ từ trạng thái *1* sang trạng thái *2* là như thế nào, vì nội năng U là hàm trạng thái. Nếu có thể chuyển hệ từ trạng thái *1* đến trạng thái *2* bằng hai quá trình khác nhau là *a* và *b* (hình 4.3) thì chỉ có :

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q_a - A_a = Q_b - A_b \tag{4.4}$$

Mặc dù $Q_a \neq Q_b$, $A_a \neq A_b$.

Từ đó càng khẳng định rằng nhiệt và công chỉ là thước đo của quá trình, còn nội năng là hàm trạng thái.

Giá trị tuyệt đối của nội năng ở một trạng thái nào đó ta không biết, song không quan trọng, vì khi hệ thực hiện quá trình thì có thể xác định được $-\Delta U = U_1 - U_2$ thông qua nhiệt lượng Q và công A được đo dễ dàng bằng thực nghiệm.



Hình 4.3

Đối với quá trình trong hệ cô lập có $Q = 0$, $A = 0$, nên :

$$\Delta U = 0 \tag{4.5}$$

tức

$$U = \text{const}, \tag{4.6}$$

nghĩa là nội năng trong hệ cô lập là không đổi.

Các công thức (4.3), (4.4), (4.5), (4.6) là các dạng khác nhau của biểu thức toán học của nguyên lý I.

Ở nhiều quá trình hệ chỉ thực hiện công giãn nở vì vậy $\delta A = p\mathrm{d}V$ và :

$$A = \int_1^2 p\,\mathrm{d}V. \tag{4.7}$$

4.2.1.3. Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp, entanpi

Nhiều quá trình diễn ra trong điều kiện hệ kín, thể tích không đổi (V = const). Lúc này V = const nên $\mathrm{d}V = 0$, $\delta A = 0$ và theo (4.7) thì $A = 0$, nên theo (4.4) thì $\delta Q_v = \mathrm{d}U$ và theo (4.3) thì :

$$Q_v = \Delta U. \tag{4.8}$$

Rõ ràng rằng nhiệt đẳng tích bằng biến thiên nội năng của hệ.

Cũng có rất nhiều quá trình thực hiện trong điều kiện áp suất không đổi (p = const), hoặc trong điều kiện mở ($p_h = p_{kq}$ = const), khi này p = const nên :

$$\delta Q_p = \mathrm{d}U + p.\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}H.$$

Ta có : $$H = U + pV, \tag{4.9}$$

là một hàm trạng thái vì U và pV đều là hàm trạng thái, và H được gọi là entanpi. Như vậy :

$$Q_p = \sum \delta Q_p = \int_1^2 \mathrm{d}H = \Delta H. \tag{4.10}$$

Như vậy nhiệt đẳng áp chính bằng biến thiên entanpi của hệ.

Vì $\Delta H = \Delta U + p.\Delta V$ nên có :

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = p.\Delta V. \tag{4.11}$$

4.2.2. Hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học

4.2.2.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học

Phản ứng hóa học xảy ra thường kèm theo sự hấp thụ hoặc tỏa năng lượng (thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt, nhận công hoặc sinh công, tiêu thụ điện năng hoặc sản sinh điện năng), nhận hoặc phát xạ ánh sáng). Tất cả các hiệu ứng năng lượng đó đều được chuyển đổi thống nhất thành hiệu ứng nhiệt của phản ứng gọi tắt là nhiệt phản ứng.

Hiệu ứng nhiệt có quan hệ với biến thiên nội năng và biến thiên entanpi của hệ. Nếu trong quá trình thực hiện phản ứng hệ thu nhiệt thì nội năng hoặc entanpi của hệ tăng lên, vì

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1 > 0 \text{ dẫn tới } U_2 > U_1,$$

hoặc $$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 > 0 \text{ cũng dẫn tới } H_2 > H_1.$$

Còn nếu trong quá trình thực hiện phản ứng, hệ tỏa nhiệt thì nội năng hoặc entanpi của hệ giảm đi, vì :

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 < 0 \text{ dẫn tới } U_2 < U_1$$

hoặc $$Q_P = \Delta H = H_2 - H_1 < 0 \text{ cũng dẫn tới } H_2 < H_1.$$

Khi viết phương trình phản ứng người ta phải viết nhiệt phản ứng kèm theo, ví dụ :

$$C + O_2 = CO_2 \; ; \quad \Delta H = -393{,}1 \text{ kJ}.$$

Bây giờ ta xét phản ứng tổng quát sau:

$$aA + bB = eE + fF \; ; \; Q. \qquad (4.12)$$

Nếu phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ tuyệt đối T trong điều kiện đẳng tích, thì nhiệt phản ứng là :

$$Q_V = \Delta U = eU_E + fU_F - aU_A - bU_B \; . \qquad (4.13)$$

Nhiệt phản ứng trong quá trình phản ứng đẳng tích bằng biến thiên nội năng.

Nếu phản ứng thực hiện ở nhiệt tuyệt đối T trong điều kiện đẳng áp thì nhiệt phản ứng là :

$$Q_p = \Delta H = eH_E + fH_F - aH_A - bH_B \ . \qquad (4.14)$$

Nhiệt phản ứng trong quá trình đẳng áp chính là biến thiên entanpi của hệ phản ứng.

Như vậy ta cũng có biểu thức (4.11) để tính chênh lệch nhiệt phản ứng giữa hai quá trình đẳng áp và đẳng tích, tức là $Q_p - Q_v = p.\Delta V$. Nếu quá trình là đẳng nhiệt thì :

$$Q_p - Q_v = \Delta n.RT. \qquad (4.15)$$

Giá trị $\Delta n.RT$ là công do sự biến thiên số mol khí trong hệ phản ứng (vì $\Delta n = e + f - a - b$). Khi $\Delta n = 0$, thì không có sự chênh lệch giữa nhiệt phản ứng đẳng tích và nhiệt phản ứng đẳng áp.

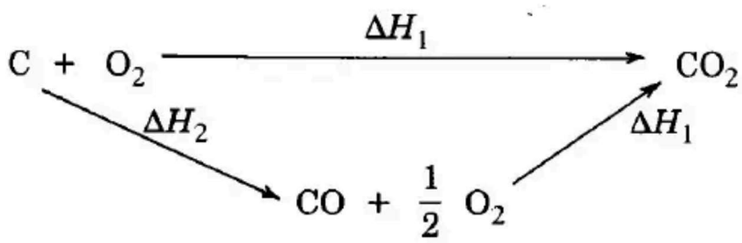
4.2.2.2. Định luật Hess về nhiệt phản ứng

Năm 1840 xuất phát từ các kết quả thực nghiệm, nhà bác học người Đức Hess đã tìm ra định luật cơ bản nhất về nhiệt hóa học. Định luật có thể được phát biểu như sau :

"*Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ, chứ không phụ thuộc vào quá trình thực hiện phản ứng*".

Thực ra, để rút ra định luật trên, Hess đã tiến hành thực nghiệm đo hiệu ứng nhiệt phản ứng hoặc trong điều kiện đẳng tích ($Q_v = \Delta U$) hoặc trong điều kiện đẳng áp ($Q_p = \Delta H$). Vì vậy các giá trị đo được chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ phản ứng. Điều đáng chú ý là về phương diện lịch sử thì định luật Hess được phát hiện ra bằng phương pháp quy nạp từ thực nghiệm (1840) trước khi nguyên lý I được thiết lập (1844), nhưng về tính hệ thống ta có thể coi nó như một hệ quả của nguyên lý I. Vì rằng người ta có thể căn cứ ngay vào các biểu thức (4.8) hoặc (4.10) mà khẳng định rằng nhiệt phản ứng Q_v và Q_p không phụ thuộc vào đường đi (tức cách tiến hành phản ứng) mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối.

Định luật Hess cho phép ta xác định gián tiếp hiệu ứng nhiệt của các quá trình phản ứng khó đo trực tiếp, hoặc không đo trực tiếp được. Ví dụ, xét sơ đồ phản ứng :



Coi trạng thái đầu là C + O_2 và trạng thái cuối là CO_2, ở cùng nhiệt độ áp suất thì có hai cách tiến hành :

a) Phản ứng có thể thực hiện trực tiếp :

$$C + O_2 = CO_2 \; ; \; \Delta H_1.$$

b) Phản ứng cũng có thể thực hiện theo hai giai đoạn :

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO \; ; \; \Delta H_2 \; ,$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 \; ; \; \Delta H_3.$$

Theo định luật Hess ta phải có :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Thực nghiệm có thể xác định chính xác ΔH_1 và ΔH_3 chứ không thể xác định chính xác ΔH_2. Vì vậy ta có thể xác định gián tiếp được $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$.

4.2.2.3. Các hệ quả của định luật Hess

a) Hệ quả thứ nhất

Trước khi phát biểu hệ quả này ta cần định nghĩa nhiệt sinh và nhiệt phân hủy của một chất :

"Nhiệt sinh của một hợp chất là nhiệt phản ứng tạo thành một mol hợp chất đó từ các đơn chất ở trạng thái bền vững ở nhiệt độ đã cho".

Ví dụ : Ở nhiệt độ 298°K và $p = 1$ at, có phản ứng

$$\underset{\text{Khí}}{H_2} + \underset{\text{lỏng}}{Br_2} = \underset{\text{hơi}}{2HBr} \; ; \; \Delta H = -72{,}4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{s,\,HBr} = \frac{-72{,}4}{2} = -36{,}2 \text{ kJ/mol.}$$

Nhiệt sinh của một đơn chất bằng không.

"Nhiệt phân hủy của một hợp chất là nhiệt phản ứng phân hủy một mol chất đó thành các đơn chất bền vững".

Ví dụ : Thực hiện phản ứng phân hủy sau (đưa các chất cùng về nhiệt độ 298°C và áp suất 1 at) :

$$\underset{\text{hơi}}{2HBr} = \underset{\text{khí}}{H_2} + \underset{\text{lỏng}}{Br_2} \; ; \; \Delta H = 72{,}4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{ph, HBr}} = \frac{72{,}4}{2} = 36{,}2 \text{ kJ/mol.}$$

Nhiệt phân hủy của một đơn chất cũng bằng không.

Như vậy hệ quả thứ nhất của định luật Hess được phát biểu như sau :

"Ở cùng một nhiệt độ, nhiệt sinh của một chất bằng nhiệt phân hủy của chất ấy về giá trị tuyệt đối, nhưng có dấu ngược lại", tức là :

$$\Delta H_{\text{s,AB}} = - \Delta H_{\text{ph,AB}}$$

khi có phản ứng tạo thành AB :

$$A + B = AB \; ; \; \Delta H_{\text{s,AB}}$$

và phản ứng phân hủy AB

$$AB = A + B \; ; \; \Delta H_{\text{p.h,AB}}.$$

Ở cùng một nhiệt độ.

b) Hệ quả thứ hai (tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học theo sinh nhiệt).

Xét phản ứng :

$$AB + CD = AC + BD \; ; \; \Delta H.$$

Theo định luật Hess có thể tiến hành phản ứng trên theo những cách khác nhau nhưng trạng thái đầu và cuối như nhau thì hiệu ứng nhiệt vẫn không thay đổi. Vì vậy ta có thể phân hủy các hợp chất AB và CD thành đơn chất

$$AB = A + B \; ; \; - \Delta H_{\text{s,AB}}$$
$$CD = C + D \; ; \; - \Delta H_{\text{s,CD}}.$$

Sau đó cho các đơn chất kết hợp tạo thành hợp chất mới

$$A + C = AC \; ; \; \Delta H_{s,AC}$$

$$B + D = BD \; ; \; \Delta H_{s,BD}.$$

Như vậy khi thực hiện tổng bốn phản ứng sau cùng thì sẽ có :

$$\Delta H = \Delta H_{s,AC} + \Delta H_{s,BD} - \Delta H_{s,AB} - \Delta H_{s,CD}.$$

Hệ quả thứ hai có thể phát biểu như sau :

"Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng tổng nhiệt sinh của chất cuối trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất ban đầu (có kể tới hệ số tỷ lượng)". Nghĩa là :

$$\Delta H = \sum \Delta H_s \text{ (các chất cuối)} - \sum \Delta H_s \text{ (các chất đầu)}. \quad (4.16)$$

Với phản ứng (4.12) ta có :

$$Q = \Delta H = e.\Delta H_{s,E} + f\Delta H_{s,F} - a\Delta H_{s,A} - b\Delta H_{s,B}.$$

Ví dụ : Tìm hiệu ứng nhiệt ở 298°K của phản ứng sau :

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 \; ; \; \Delta H.$$

Cho biết $\Delta H_{s,CaO}$ = -634,1 kJ/mol ; $\Delta H_{s,CO_2}$ = -393,5 kJ/mol.

$$\Delta H_{s,CaCO_3} = -1210 \text{ kJ/mol}.$$

Ta sử dụng công thức (4.16) và có :

$$\Delta H = \Delta H_{s,CaCO_3} - \Delta H_{s,CaO} - \Delta H_{s,CO_2}.$$

$$\Delta H = -1210,4 + 634,1 + 393,5 = -182,5 \text{ kJ/mol}.$$

c) Hệ quả thứ ba (tính hiệu ứng nhiệt phản ứng theo nhiệt cháy)

Tính hiệu ứng nhiệt theo nhiệt sinh thường dùng cho chất vô cơ. Đối với chất hữu cơ người ta thường tính hiệu ứng nhiệt theo nhiệt cháy.

Trước hết ta cần định nghĩa nhiệt cháy :

"Nhiệt cháy (thiêu nhiệt) ΔH_c là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy một mol chất bằng khí oxy tạo thành các oxyt cao nhất ở trạng thái bền vững nhất ở nhiệt độ đã cho".

Hệ quả thứ ba có thể phát biểu như sau :

"Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng tổng nhiệt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất cuối. Nghĩa là :

$$\Delta H = \sum \Delta H_c \text{ (các chất đầu)} - \sum \Delta H_c \text{ (các chất cuối)} \quad (4.17)$$

Với phản ứng (4.12) ta có :

$$Q = \Delta H = a.\Delta H_{c.A} + b.\Delta H_{c.B} - e.\Delta H_{c.E} - f.\Delta H_{c.F}.$$

Ví dụ : Có phản ứng ở 298°K :

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \; ; \; \Delta H_{298}.$$

Biết $\Delta H_{C.C_2H_4} = -1410{,}97$ kJ/mol ; $\Delta H_{C.H_2} = -246{,}1$ kJ/mol;

$\Delta H_{C.C_2H_6} = -1559{,}88$ kJ/mol đo ở 298°K.

Tính nhiệt phản ứng theo công thức (4.17) sẽ có :

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{C.C_2H_4} + \Delta H_{C.H_2} - \Delta H_{C.C_2H_6} =$$

$$= -1440{,}97 - 246{,}1 + 1559{,}88 = -97{,}19 \text{ kJ/mol.}$$

4.2.3. Điều kiện chuẩn. Trạng thái chuẩn

Để so sánh hiệu ứng nhiệt của các phản ứng cần phải chỉ rõ điều kiện tiến hành phản ứng, tỷ lượng giữa các chất cũng như trạng thái vật lý của các chất trong phản ứng. Điều kiện chuẩn của một phản ứng là các chất trong phản ứng phải là chất nguyên chất ở $p = 1$ at, nếu là chất tan trong dung dịch thì nồng độ mol/l của nó là 1M và phản ứng phải tiến hành ở áp suất không đổi (hoặc thể tích không đổi) và nhiệt độ không đổi (thường là 298°K). Trong trường hợp phản ứng quy về điều kiện 1 at và $T = 298$°K thì nhiệt phản ứng được ký hiệu ΔH°_{298} (hoặc ΔU°_{298}).

Trạng thái chuẩn của một chất nguyên chất là trạng thái vật lý bền vững nhất của chất đó ở áp suất 1at và nhiệt độ khảo sát 298°K. Ví dụ, cacbon có hai dạng thù hình là graphit và kim cương ; ở 298°K và 1at thì graphit ở trạng thái vật lý bền vững nhất, nên graphit là trạng thái chuẩn của cacbon.

4.2.4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt phản ứng vào nhiệt độ

4.2.4.1. Nhiệt dung mol đẳng tích và nhiệt dung mol đẳng áp

Nhiệt dung mol là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ một mol chất lên $1^{o}K$ và trong quá trình này không có sự biến đổi trạng thái (như nóng chảy, sôi, thăng hoa, ...).

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \tag{4.18a}$$

$$\text{Khi } \Delta T \rightarrow 0 \text{ thì } C = \frac{\delta Q}{dT} \cdot \tag{4.18b}$$

Khi thể tích không đổi (V = const ở quá trình đẳng tích) ta có nhiệt dùng mol đẳng tích C_v :

$$C_v = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{4.18c}$$

suy ra :

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT. \tag{4.19a}$$

Khi áp suất không đổi (p = const ở quá trình đẳng áp) ta có nhiệt dung riêng đẳng áp C_p :

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P , \tag{4.18d}$$

suy ra :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT \ . \tag{4.19b}$$

Hiệu quả giữa hai đại lượng này là :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot \tag{4.20}$$

Nếu là hệ khí lý tưởng, nội năng U độc lập với thể tích và áp suất nên $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ thì ta có :

$$C_p - C_v = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R. \qquad (4.21)$$

Hằng số khí lý tưởng R có giá trị là 8,31 J/mol độ. Nhiệt dung mol C_p và C_v là hàm của nhiệt độ và thường được cho dưới dạng sau :

$$C_p = a + bT + CT^2,$$

trong đó a, b, c – các hệ số thực nghiệm.

4.2.4.2. Nhiệt biến đổi trạng thái

Nếu ở p = const (hoặc V = const) một chất nguyên chất thay đổi trạng thái (nóng chảy hoặc đông đặc, bay hơi hoặc hóa lỏng, thăng hoa hoặc hóa rắn từ hơi, biến đổi thù hình) thì trong quá trình đó nhiệt độ không thay đổi, nhưng giữa hệ và môi trường vẫn trao đổi năng lượng liên tục. Nhiệt lượng trao đổi đó tính cho một mol chất được gọi là nhiệt biến đổi trạng thái hay nhiệt chuyển pha : nhiệt nóng chảy (ΔH_{nc} hoặc ΔU_{nc}), nhiệt đông đặc ($\Delta H_{đđ}$ hoặc $\Delta U_{đđ}$), nhiệt hóa hơi (ΔH_{hh} hoặc ΔU_{hh}), nhiệt hóa lỏng hay nhiệt ngưng tụ (ΔH_{hl} hoặc ΔU_{hl}), nhiệt thăng hoa (ΔH_{th} hoặc ΔU_{th}), nhiệt biến đổi thù hình (ΔH_{bt} hay ΔU_{bt}), v.v.

4.2.4.3. Định luật Kirchhoff về sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

Xét phản ứng : $aA + bB = eE + fF$.

Các chất phản ứng ban đầu ở nhiệt độ T_1, phản ứng diễn ra nhiệt độ thay đổi, các chất thu được ở nhiệt độ T_2. Để xác định sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ phản ứng ta có thể lập sơ đồ sau (ở p = const) :

$$\begin{array}{ccc} aA + bB & \xrightarrow[\Delta H_{T_1}]{\text{nhiệt độ } T_1} & eE + fF \\ \Big\downarrow (aC_{P,A} + bC_{P,B})(T_2 - T_1) & & \Big\downarrow (eC_{P,E} + fC_{P,F})(T_2 - T_1) \\ aA + bB & \xrightarrow[\Delta H_{T_2}]{\text{nhiệt độ } T_2} & eE + fF \end{array}$$

Theo định luật Hess ta có :

$$\Delta H_{T_1} + (eC_{P,E} + fC_{P,E})(T_2 - T_1) = \Delta H_{T_2} + (aC_{P,A} + bC_{P,B})(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = [eC_{P,E} + fC_{P,F}) - (aC_{P,A} + bC_{P,B})](T_2 - T_1),$$

rút ra :

$$\frac{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}}{T_2 - T_1} = \Delta C_p \qquad (4.22a)$$

trong đó $\Delta C_p = (eC_{P,E} + fC_{P,F}) - (aC_{P,A} + bC_{P,B})$ - biến thiên nhiệt dung mol của phản ứng (tức của các chất trong phản ứng).

Khi $\Delta T = T_2 - T_1$ dẫn tới không (nghĩa là ở khoảng nhiệt độ vô cùng bé) ta có :

$$\frac{\partial(\Delta H_T)}{\partial T} = \Delta C_p. \qquad (4.22b)$$

Công thức (4.22b) là biểu thức toán học dạng vi phân của định luật Kirchhoff được phát biểu như sau :

"Hệ số nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt bằng biến thiên nhiệt dung mol của các chất trong phản ứng".

Để xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở nhiệt độ bất kỳ khi biết hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở nhiệt độ T_1 (thường $T_1 = 298^oK$) và nhiệt dung mol của các chất trong khoảng nhiệt độ (T_1, T) ta có thể dùng công thức sau :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T} \Delta C_p dT. \qquad (4.23a)$$

Nếu $T_1 = 298^oK$ và $p = 1at$ thì :

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{T_1 = 298}^{T} \Delta C_p^o dT \ , \qquad (4.23b)$$

trong đó $\Delta C_p^o = \sum C_p^o$ (chất sản phẩm) - $\sum C_p^o$ (chất ban đầu);

C_p^o - nhiệt dung mol đẳng áp ở điều kiện chuẩn 1at.

Trong khoảng nhiệt độ hẹp nhiệt dung mol đẳng áp có thể coi không đổi, nên ΔC^{o}_{p} cũng không đổi, vì vậy :

$$\Delta H^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{298} + \Delta C^{o}_{P}(T - 298), \qquad (4.23c)$$

hoặc

$$\Delta H_{T} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_{p}(T - T_1). \qquad (4.23d)$$

Nếu ở trong khoảng nhiệt độ T_1 và T có sự biến đổi trạng thái ở nhiệt độ T_{cp} (có $T_1 \leqslant T_{cp} \leqslant T$) với nhiệt biến đổi trạng thái là ΔH_{cp}

$$\Delta H_{T} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{cp}} \Delta C_{P_1} dT + \Delta H_{cp} + \int_{T_{cp}}^{T} \Delta C_{P_2} dT.$$

Nếu $T = 298^{o}K$ và $P = 1at$ thì

$$\Delta H^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{298} + \int_{298}^{T_{cp}} \Delta C^{o}_{P_1} .dT + \Delta H^{o}_{cp} + \int_{T_{cp}}^{T} \Delta C^{o}_{P_2} dT \qquad (4.23e)$$

Nếu ở khoảng nhiệt dộ hẹp có thể coi ΔC_{p1} và ΔC_{p2} không đổi, thì :

$$\Delta H_{T} = \Delta H_{T} + \Delta C_{p1}(T_{cp} - T_1) + \Delta H_{cp} + \Delta C_{p2}(T - T_{cp}),$$

hoặc

$$\Delta H^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{298} + \Delta C^{o}_{p1}(T_{cp} - 298) + \Delta H^{o}_{cp} - \Delta C^{o}_{p2}(T - T_{cp})$$

Biểu thức (4.23e) là biểu thức toán học của định luật Kirchhoff ở dạng tích phân, nó chỉ rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Ví dụ : Ở 25°C và áp suất p = 1at = const có phản ứng :

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 \; ; \; \Delta H^{o}_{298} = 284{,}2 \text{ kJ}.$$

Hãy xác dịnh hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở 2 500°C. Biết nhiệt dung phân tử đẳng áp của các chất :

$$C^{o}_{P,CO_2} = 29{,}45 + 0{,}0139779T \text{ , J/mol.độ.}$$

$$C^{o}_{P,CO} = C^{o}_{P,O_2} = 27{,}87 + 0{,}0011202T \text{ , J/mol.độ .}$$

Giải : $T_1 = 273 + 25^oC = 298^oK$

$T_2 = 273 + 2500 = 2773^oK$

$\Delta C_P^o = C_{P.CO_2}^o - C_{P.CO}^o - C_{P.O_2}^o =$

$= 29,45 + 0,0139779T - 27,87 + 0,0011202T -$

$- \frac{1}{2}(27,87 + 0,0011202T) = -(12,355 - 0,0122976T)$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T} \Delta C_P^o dT$$

$\Delta H_T^o = -284,2 + 12,355(2773 - 298) -$

$- 0,0061489(2773^2 - 298^2) = -276,198$ kJ/mol.

4.2.4.4. Nhiệt hòa tan, nhiệt pha loãng

Nhiệt hòa tan là hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan một lượng xác định chất tan trong một lượng xác định dung môi. Ví dụ, 1 mol HCl hòa tan trong 10 mol nước thì $\Delta H = -69,43$ kJ. Có thể biểu thị như sau :

$$HCl_{(khí)} + 10A_q = HCl.10A_q \; ; \; \Delta H = -69,43 \text{ kJ}.$$

trong đó A_q biểu thị là nước mà không viết H_2O và qui ước nhiệt sinh của nước trong trường hợp này bằng không (như thế có thể tránh được sự bất tiện của con số lớn). Sau này, khi hòa tan trong dung môi nước chúng ta dùng ký hiệu theo qui ước trên.

Nếu trong một lượng dung dịch xác định cho thêm lượng dung môi nhất định thì hiệu ứng nhiệt của quá trình này được gọi là nhiệt pha loãng. Nếu khi thêm dung môi vào dung dịch mà không còn hiệu ứng nhiệt nữa thì dung dịch đó là dung dịch vô cùng loãng.

Ví dụ : $HCl + \infty A_q = HCl\infty A_q \; ; \; \Delta H = -75,07$ kJ.

4.2.4.5. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trong dung dịch

Trước hết ta hãy khảo sát phản ứng trong các dung dịch vô cùng loãng ở 298^oK. Ví dụ :

$HCl \infty A_q + NaOH \infty A_q = NaCl \infty A_q + H_2O$; $\Delta H = 55{,}84$ kJ.

Ở đây chúng ta phải ghi nhận sự sinh nhiệt của phân tử nước tạo thành do phản ứng trung hòa.

Nếu dung dịch phản ứng không phải vô cùng loãng. Ví dụ :

$$HCl.xA_q + NaOH.yA_q = NaCl.(x+y)\ A_q + H_2O.$$

1 mol NaCl với $(x + y)A_q$ chưa phải là vô cùng loãng thì phân tử nước mới sinh sẽ có tác dụng pha loãng và hiệu ứng nhiệt của phản ứng không chỉ là nhiệt sinh của phản ứng trung hòa mà phải kể tới hiệu ứng nhiệt pha loãng.

Từ thực tiễn chúng ta rút ra :

- Các quá trình trộn :

$NaCl \infty A_q + KNO_3 \infty A_q$ hoặc $KCl \infty A_q + NaNO_3 \infty A_q$, hoặc tương tự thì hiệu ứng nhiệt bằng không.

- Các quá trình :

$NaOH \infty A_q + HCl \infty A_q$; $KOH \infty A_q + HNO_3 \infty A_q$

$NaOH \infty A_q + \frac{1}{2}H_2SO_4 \infty A_q$ đều có $\Delta H = -55{,}84$ kJ ;

đó là hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hòa.

- Các quá trình :

$$AgNO_3 \infty A_q + NaCl \infty A_q\ ;\ \frac{1}{2}Ag_2SO_4 \infty A_q + KCl \infty A_q;$$

$AgNO_3 \infty A_q + HCl \infty A_q$ có $\Delta H = -65{,}42$ kJ.

Những quá trình thực tiễn trên cho thấy rằng : trường hợp hiệu ứng nhiệt $\Delta H = 0$ là không có phản ứng hóa học; còn các trường hợp hiệu ứng nhiệt $\Delta H < 0$ là có phản ứng hóa học xảy ra.

4.2.4.6. Nhiệt sinh của ion trong dung dịch

Ở trong dung dịch thì $NaCl \infty A_q$ thực tế là $Na^+.\infty A_q$ và $Cl^-.\infty A_q$. Dung dịch trung hòa về điện, nghĩa là số điện tích dương luôn luôn bằng số điện tích âm. Bằng con đường nhiệt động chúng ta không thể biết được nhiệt sinh của các ion riêng biệt. Nhưng chúng ta có thể chọn lựa ion và qui định nhiệt sinh của nó, từ đó có thể có được giá trị nhiệt sinh của các ion khác

khi so sánh với nhiệt sinh của ion đã chọn. Giá trị tìm được không phải là giá trị tuyệt đối, song rất tiện lợi trong việc tính toán hiệu ứng nhiệt của phản ứng trong dung dịch chất điện ly.

Người ta thường chọn nhiệt sinh của ion $H^+ \infty A_q$ bằng không làm mức so sánh. Từ đó có thể xác định được nhiệt sinh của các ion khác. Ví dụ, có phản ứng :

$H^+ \infty A_q + OH^- \infty A_q = H_2O + \infty A_q$; $\Delta H = -55,84$ kJ.

Biết nhiệt sinh của H_2O (lỏng) là $\Delta H_{s,H_2O} = -285,58$ kJ/mol.

Vậy nhiệt sinh của $OH^- \infty A_q$ là $\Delta H_{s,OH^-} = -229,74$ kJ/mol.

HCl (khí) + $\infty A_q = H^+ \infty A_q + Cl^- \infty A_q$; $\Delta H = -75,07$ kJ/mol.

Tại biết nhiệt sinh của HCl là $\Delta H_{s,HCl} = -92,21$ kJ ; vậy thì: $\Delta H_{s,Cl^-} = \Delta H + \Delta H_{s,HCl} = -75,07 - 92,21 = -167,28$ kJ/mol.

4.2.4.7. Năng lượng liên kết cộng hóa trị

Năng lượng liên kết cộng hóa trị là năng lượng giải phóng ra trong quá trình tạo thành liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử ở trạng thái cô lập.

$$A + B \rightarrow A - B \text{ (khí)}.$$

Nếu thực hiện ở áp suất không đổi thì năng lượng liên kết chính là biến thiên entanpi tạo thành phân tử A – B từ nguyên tử A và B ở trạng thái hơi. Ví dụ :

H (khí) + H (khí) → H – H ; $\Delta H^\circ_{298} = -866,31$ kJ/mol.

Cl (khí) + Cl (khí) → Cl – Cl ; $\Delta H^\circ_{298} = -482,21$ kJ/mol.

Đối với phân tử nhiều nguyên tử :

$$nA \text{ (khí)} + mB \text{ (khí)} = A_nB_m.$$

Thì tổng năng lượng liên kết của phân tử trên chính là biến thiên entanpi của phản ứng tạo thành phân tử A_nB_m từ các nguyên tử A và B.

Ví dụ :

2H (khí) + O (khí) = H_2O(khí) ; $\Delta H^\circ_{298} = 2\Delta H^\circ_{298,O-H}$

Còn phản ứng : C(khí) + 4 H(khí) = CH_4(khí)

$$\Delta H^\circ_{298,CH_4} = 4\ \Delta H^\circ_{298,C-H}.$$

4.2.4.8. Tính nhiệt phản ứng theo năng lượng liên kết

Phản ứng hóa học xảy ra với sự phá vỡ liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử của các chất tham gia phản ứng và tạo thành liên kết mới giữa các nguyên tử trong các phân tử của các chất tạo thành.

Có phản ứng sau : AB + CD ⟶ AC + BD ; ΔH_T, được thực hiện ở p = const và T = const, thì có thể coi nó gồm các bước :

$$\begin{aligned} AB &\rightarrow A + B ; & -\Delta H^\circ_{T,A-B} \\ CD &\rightarrow C + D ; & -\Delta H^\circ_{T,C-D} \\ A + C &\rightarrow AC ; & \Delta H^\circ_{T,A-C} \\ B + D &\rightarrow BD ; & \Delta H^\circ_{T,B-D} \end{aligned}$$

Theo định luật Hess thì :

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ_{T,A-C} + \Delta H^\circ_{T,B-D} - \Delta H^\circ_{T,A-B} - \Delta H^\circ_{T,C-D}$$

hay $$\Delta H_T = \sum \Delta H^\circ_T \text{ (các liên kết tạo thành)} - \sum \Delta H^\circ_T \text{ (các liên kết bị phá vỡ).} \quad (4.24)$$

Nghĩa là nhiệt phản ứng bằng tổng năng lượng các liên kết mới tạo thành trừ đi tổng năng lượng các liên kết bị phá vỡ.

Ví dụ 1 : Tính ΔH°_{298} của phản ứng

$$H_2 \text{ (khí)} + Cl_2 \text{ (khí)} = 2HCl \text{ (khí)}.$$

Biết năng lượng liên kết ở p = const và 298°K của các liên kết :

$$\Delta H^\circ_{298,H-H} = -866{,}31 \text{ kJ/mol.}$$
$$\Delta H^\circ_{298,Cl-Cl} = -482{,}21 \text{ kJ/mol.}$$
$$\Delta H^\circ_{298,H-Cl} = -858{,}00 \text{ kJ/mol.}$$

Giải : Phản ứng được thực hiện khi liên kết H–H và Cl–Cl bị phá vỡ thành các nguyên tử tự do ở trạng thái hơi. Sau đó nguyên tử hyđro tương tác với nguyên tử clo tạo thành liên kết mới H–Cl. Vậy theo công thức (4.24), ta có :

$$\Delta H^\circ_{298,pư} = 2\Delta H^\circ_{298,H-Cl} - \Delta H^\circ_{298,H-H} - \Delta H^\circ_{298,Cl-Cl} =$$
$$= 2.(-858{,}00) - (-866{,}31 - 482{,}21) = -367{,}48 \text{ kJ/mol.}$$

Ví dụ 2 : Tính nhiệt phản ứng của phản ứng sau :

$$HC \equiv CH + 2H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3 \; ; \; \Delta H_{298}$$

Biết : $\Delta H^{o}_{298,C-H} = -413,0$ kJ/mol

$\Delta H^{o}_{298,C-C} = -347,358$ kJ/mol

$\Delta H^{o}_{298,C\equiv C} = -810,920$ kJ/mol

$\Delta H^{o}_{298,H-H} = -435,90$ kJ/mol .

Giải : Theo công thức (4.24), ta có :

$$\Delta H^{o}_{298} = \Delta H^{o}_{298,C-C} + 4\Delta H_{298,C-H} - \Delta H^{o}_{298,C\equiv C} - 2\Delta H^{o}_{298,H-H} =$$

$$= -347,358 - 4.413,00 + 810,970 + 2.435,900 = -317,326 \text{ kJ/mol.}$$

4.3. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ II VÀO HÓA HỌC. CHIỀU VÀ GIỚI HẠN CỦA CÁC QUA TRÌNH HÓA HỌC

Nhờ áp dụng nguyên lý I vào hóa học ta có thể xác định được nhiệt hóa học và có thể tìm được giá trị của nó ở bất kỳ trạng thái nhiệt động nào. Nhưng điều đó cũng chưa giải đáp được câu hỏi : quá trình hóa học xảy ra theo chiều nào và đến bao giờ thì dừng (tức là đạt được trạng thái giới hạn : trạng thái cân bằng). Câu trả lời chỉ có thể có được nhờ áp dụng nguyên lý II vào hóa học.

4.3.1. Nguyên lý II của nhiệt động học

4.3.1.1. Entropi. Biểu thức toán học của nguyên lý II

Khi nghiên cứu chu trình nhiệt thuận nghịch lý tưởng (gồm hai đường đẳng nhiệt và hai đường đoạn nhiệt) Cannot đã xác định được hiệu suất nhiệt η của chu trình này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nguồn nóng T_1 và nguồn lạnh T_2 và có dạng :

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \; .$$

Từ đó ta có thể viết :

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_{tn}}{T}$$

Tỷ số $\frac{Q_{tn}}{T}$ đặc trưng cho quá trình được gọi là nhiệt rút gọn trong quá trình thuận nghịch.

Nếu có sự biến đổi thuận nghịch vô cùng bé thì ta có nhiệt rút gọn thuận nghịch lúc này là $\frac{\delta Q_{tn}}{T}$ và sẽ suy ra tổng nhiệt rút gọn trong chu trình thuận nghịch là :

$$\int \frac{\delta Q_{tn}}{T} = 0.$$

Rõ ràng tỷ số $\frac{\delta Q_{tn}}{T}$ mang tính chất vi phân của một hàm trạng thái. Người ta gọi hàm trạng thái này là entropi S, nghĩa là :

$$dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T} \tag{4.25}$$

Đơn vị thường dùng để đo hàm này là J/mol.độ.

Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch, thì :

$$dS > \frac{\delta Q_{btn}}{T} . \tag{4.26}$$

Vì entropi là hàm trạng thái nên khi chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 ta cũng có :

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} , \tag{4.27}$$

dấu bằng khi biến đổi là thuận nghịch, dấu > ứng với biến đổi bất thuận nghịch.

Entropi là hàm trạng thái đo sự hỗn độn của hệ. Nghĩa là hệ càng hỗn độn thì giá trị của entropi càng lớn. Vì vậy với cùng một chất thì giá trị của entropi ở thể khí sẽ lớn hơn giá trị của của nó ở thể lỏng, và giá trị của entropi ở thể lỏng sẽ lớn hơn giá trị của entropi ở thể rắn.

Các công thức (4.25), (4.26) và (4.27) là các dạng biểu thức toán học khác nhau của nguyên lý II của nhiệt động học. Nó có thể được phát biểu như sau :

"Tồn tại một hàm trạng thái entropi mà biến đổi của nó luôn luôn lớn hơn hoặc bằng nhiệt rút gọn (chỉ trong quá trình thuận nghịch thì sự biến đổi entropi mới bằng nhiệt rút gọn)".

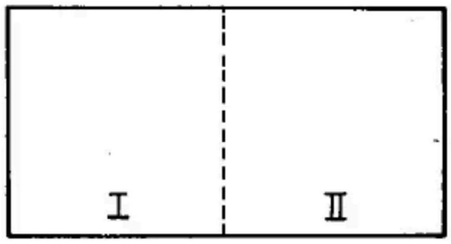
Đối với hệ cô lập vì $\delta Q = 0$ hoặc $Q \equiv 0$, nguyên lý II biểu thị như sau :

$$dS \geqslant 0 \text{ và } \Delta S \geqslant 0. \qquad (4.28)$$

Như vậy trong hệ cô lập các quá trình thuận nghịch diễn ra với entropi không đổi ($dS = 0$, $\Delta S = 0$) ; còn với các quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra với entropi tăng ($dS > 0$, $\Delta S > 0$) cho tới khi entropi đạt giá trị cực đại S_{max} .

4.3.1.2. Entropi và xác suất nhiệt động học

Xét sự phân bố các phân tử khí trong một hộp có hai ngăn, có lỗ thông nhau (hình 4.4). Biết rằng ở điều kiện tiêu chuẩn 1 cm^3 khí bất kỳ có 3 x 10^{16} phân tử. Bởi vậy giả sử mọi phân tử khí đều dồn về một ngăn để ngăn kia thành chân không thì trạng thái đó xác suất vô cùng bé (hoặc thực tế là bằng không). Còn sự phân bố đều các phân tử khí trong cả hai ngăn là trạng thái có xác suất vô cùng lớn.



Hình 4.4

Một ví dụ khác cũng hai ngăn hộp trên chứa 1 mol khí N_2 và 1 mol khí O_2. Giả sử các phân tử khí oxy ở ngăn này thì các phân tử nitơ ở ngăn kia. Như vậy xác suất nhiệt động của sự phân bố này được tính :

$$W_1 \sim \left(\frac{V}{2}\right)^{N_{N_2}} \cdot \left(\frac{V}{2}\right)^{N_{O_2}}$$

N – số phân tử khí của 1 mol khí ; dấu $\sim$ là dấu tỷ lệ với.

Còn khi phân bố đều các phân tử khí hoàn toàn trộn lẫn với nhau thì xác suất nhiệt động của trạng thái này sẽ là :

$$W_2 \sim \left(V\right)^{N_{N_2}} . \left(V\right)^{N_{O_2}}.$$

Rõ ràng là : $W_2 >> W_1$.

Như vậy chiều hướng sự diễn biến của quá trình trộn lẫn hai khí là chiều hướng của quá trình khuếch tán đưa tới sự san bằng nồng độ mọi khí trong toàn thể tích V của hệ.

Xác suất nhiệt động là số những vi thái có thể có tương ứng với một vĩ thái của hệ.

Hệ có N phân tử phân bố ở k trạng thái năng lượng khác nhau với số phân tử khác nhau N_1, N_2, N_3, ..., N_k, thì xác suất nhiệt động W sẽ là :

$$W = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_k!}$$

Chiều hướng của các quá trình trong hệ nhiệt động phụ thuộc vào các tính chất vĩ mô của hệ (p, V, T). Nhưng các tính chất vĩ mô của hệ lại quan hệ mật thiết với cấu trúc vi mô của hệ, sự phân bố các hạt trong hệ. Mỗi sự phân bố các vi hạt có xác suất nhiệt động nhất định. Để liên kết các thông số trạng thái (p, V, T) với bản chất vi hạt của hệ nhiệt động (cấu trúc vi mô của hệ). Thông qua xác suất nhiệt động, Boltzmann đề xuất entropi $S = f(W)$. Bởi vì các quá trình tự nhiên đều đưa tới sự tăng entropi cũng như theo chiều tăng của xác suất nhiệt động W. Để lựa chọn hệ thức liên hệ giữa S và W phải thỏa mãn tính chất "cộng" của entropi đồng thời thỏa mãn tính chất "tích" của xác suất nhiệt động.

Chẳng hạn hệ gồm hai phần thì có :

$$S_{hệ} = S_1 + S_2 \; ; \; W_{hệ} = W_1.W_2 \; .$$

Boltzmann đã đề xuất biểu thức sau :

$$S = k\ln W, \qquad (4.29)$$

trong đó k – hằng số Boltzmann.

Như vậy là :

$S_{hệ} = k\ln W_{hệ} = k\ln(W_1.W_2) = k\ln W_1 + k\ln W_2 = S_1 + S_2$.

Các quá trình tự diễn biến trong hệ cô lập thì $dS > 0$, $\Delta S > 0$. Đó chính là chiều hướng từ trạng thái có xác suất nhiệt động nhỏ hơn đến trạng thái có xác suất nhiệt động lớn hơn. Khi hệ đạt đến cân bằng thì :

$$S = S_{max} \; ; \; W = W_{max} \; .$$

Áp dụng định luật Boltzmann cho quá trình giãn nở đẳng nhiệt 1 mol khí lý tưởng từ $V_1 \rightarrow V_2$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k\ln\frac{W_2}{W_1} = k\ln W_2 - k\ln W_1.$$

Sự phân bố một phân tử khí trong thể tích V có $W \sim V$ khi có N phân tử trong thể tích V thì $W \sim (V)^N$.

Cho nên $$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N.$$

Như thế $$\Delta S = S_2 - S_1 = kN\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Mặt khác khi giãn nở đẳng nhiệt 1 mol khí lý tưởng thì :

$$Q = A_T = RT\ln\frac{V_2}{V_1} \text{ hay } \frac{Q}{T} = R\ln\frac{V_2}{V_1} \; .$$

Do đó : $$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \; .$$

Đây chính là biểu thức toán học của nguyên lý II cho quá trình thuận nghịch ở hệ đẳng nhiệt.

4.3.1.3. Tính biến thiên entropi

Từ biểu thức toán học của nguyên lý II

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T} \text{ biết } \delta Q = CdT \text{ cho nên}$$

$$dS \geqslant C\frac{dT}{T}, \text{ do đó } \Delta S_T \geqslant \int \frac{CdT}{T} . \qquad (4.30)$$

– Khi quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch

$$Q_T = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S_T = \frac{Q_T}{T} = R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{p_1}{p_2} .$$

Sự chuyển pha của chất nguyên chất là quá trình đẳng nhiệt

$$\Delta S_{cp} = \frac{\Delta H_{cp}}{T_{cp}} .$$

– Quá trình đẳng áp (p = const) $\Delta S_p = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$

$$\Delta S_p = C_p\ln\frac{T_2}{T_1} .$$

– Quá trình đẳng tích (V = const)

$$\Delta S_V = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V\ln\frac{T_2}{T_1}$$

– Một chất nguyên chất từ O^oK đến T^oK ở p = const thì có sơ đồ sau :

$$O^oK \xrightarrow[C_{p,r}]{\text{rắn}} T_{nc} \xrightarrow[C_{p,l}]{\text{lỏng}} T_s \xrightarrow[C_{p,h}]{\text{hơi}} T^oK$$

thì $$\Delta S = S_T - S_o = \int_o^{T_{nc}} C_{p,r}\frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} C_{p,l}\frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T} C_{p,h}\frac{dT}{T} \qquad (4.31)$$

trong đó $C_{p,r}$, $C_{p,l}$, $C_{p,h}$ – nhiệt dung mol của chất ở pha rắn, pha lỏng, pha hơi ;

ΔH_{nc} , ΔH_s – nhiệt chuyển pha nóng chảy, sôi ;

T_{nc} , T_s – nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, ^oK.

– Với phản ứng hóa học $aA + bB \rightarrow eE + fF$ ở T = const, thì : $\Delta S_T = eS_E + fS_F - aS_A - bS_B$ (4.32)

Trong các sổ tay hóa lý người ta cho các giá trị S^o_{298}, C^o_p, C^o_V của các chất.

4.3.1.4. Nguyên lý III nhiệt động. Entropi tuyệt đối

Trong biểu thức tính Entropi của một chất nguyên chất nào đó luôn luôn có mặt của S_o là entropi của chất nguyên chất ở 0^oK, được gọi là entropi tuyệt đối.

Từ nguyên lý I và II không thể nào tính được giá trị S_o. Nếu coi trạng thái chất nguyên chất ở 0^oK là trạng thái tinh thể lý tưởng ở đó trật tự xếp sắp của các vi hạt (phân tử, ion nguyên tử) ở các điểm nút của mạng tinh thể là hoàn hảo. Sự dao động nhiệt của các vi hạt khi đó là vô cùng bé, nên có thể coi xác suất nhiệt động của trạng thái đó $W = 1$, cho nên $S_o = k\ln W_o = 0$.

Nguyên lý III thừa nhận thực tế đó và phát biểu như sau :

"Ở 0^oK, entropi tuyệt đối của các chất nguyên chất bằng không".

Nhờ vậy khi tính toán biến thiên entropi của chất nguyên chất cũng như của các phản ứng hóa học chấp nhận giá trị $S_o = 0$.

4.3.2. Các thế nhiệt động

Các thế nhiệt động là những đại lượng tương tự như hàm U và H có thứ nguyên năng lượng và hướng tới cực tiểu. Nếu những quá trình tự diễn biến xảy ra trong hệ chúng ta có thể dễ dàng thiết lập những hàm thế nhiệt động F (năng lượng tự do) và G (entanpi tự do) là những tiêu chuẩn chiều hướng tự diễn biến và giới hạn của các quá trình thực hiện trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng tích hay đẳng nhiệt đẳng áp.

4.3.2.1. Năng lượng tự do F

Xuất phát từ nguyên lý I và nguyên lý II nhiệt động

$$\delta Q = dU + \delta A$$

và $$dQ \leqslant TdS.$$

Như thế $$TdS \geqslant dU + \delta A$$

hay $$\delta A \leqslant TdS - dU$$

Vì quá trình là đẳng nhiệt đẳng tích :

$$\delta A_{TV} \leqslant -d(U - TS), \text{ và } \delta A_{max} = -d(U - TS) = -dF. \quad (4.33)$$

Ta đã đặt : $$U - TS = F. \quad (4.34)$$

Hàm F là hàm trạng thái, nó đặc trưng cho phần nội năng có thể chuyển hóa thành công cho nên được gọi là năng lượng tự do, năng lượng Helmholtz, hoặc thế đẳng nhiệt đẳng tích. Ta có :

$$A_{TV} = \sum \delta A_{TV} \leqslant T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = -\Delta(U - TS) = -\Delta F.$$

Hệ sinh công cực đại $A_{max} = -\Delta F$.

Quá trình tự diễn biến $A_{max} > 0$ có nghĩa là $\Delta F < 0$.

4.3.2.2. Entanpi tự do G

Khi hệ thực hiện quá trình ngoài công giãn nở còn các dạng công có ích chống các lực trường khác, do đó $\delta A = pdV + \delta A'$; $\delta A'$ là công nguyên tố có ích. Như vậy :

$$\delta A' \leqslant TdS - dU - pdV$$

$$dU + pdV = dH, \text{ cho nên } \delta A' \leqslant TdS - dH$$

$$\delta A'_{max} = -d(H - TS) = -dG \quad (4.35)$$

Ta đã đặt : $$H - TS = G \quad (4.36)$$

Hàm G là hàm trạng thái, nó là phần entanpi có thể chuyển thành công trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp cho nên gọi là entanpi tự do, hay thế đẳng nhiệt đẳng áp.

Như vậy : $$\delta A'_{TP} \leqslant -dG$$

$$A'_{max} = -\Delta G.$$

A'_{max} là công có ích cực đại.

Quá trình tự diễn biến trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp

$$A'_{max} > 0 \text{ có nghĩa là } \Delta G < 0.$$

Trạng thái cân bằng của hệ thiết lập khi giá trị của các hàm F và G đạt đến cực tiểu nghĩa là :

$$(\partial F)_{T,V} = 0 \text{ hoặc } (\partial G)_{T,p} = 0$$
$$\Delta F = 0 \text{ hoặc } \Delta G = 0$$

Nghĩa là $A_{T,V} = 0$ hoặc $A_{T,p} = 0$. Có nghĩa là hàm F hay hàm G đạt tới giá trị cực tiểu.

4.3.2.3. Các thế nhiệt động

Nội năng U, entanpi H, năng lượng tự do F, entanpi tự do G là các thế nhiệt động còn được gọi là các hàm đặc trưng :

$dU = TdS - pdV$ có nghĩa là $U = U(S,V)$

$dH = TdS + Vdp$ có nghĩa là $H = H(S,p)$

$dF = -SdT - pdV$ có nghĩa là $F = F(T,V)$

$dG = -SdT + Vdp$ có nghĩa là $G + G(T,p)$

Hai hàm U và H có chứa thông số S không đo được bằng thực nghiệm, còn hai hàm F và G chỉ chứa các thông số p, V, T đều đo được bằng thực nghiệm cho nên rất tiện lợi.

Các hàm U, H, F, G là hàm đặc trưng, bởi vì thông qua chúng hoặc đạo hàm các hạng của chúng có thể biết được các tính chất nhiệt động của hệ. Ví như :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$
$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (4.37)$$

Các biểu thức (4.37) chính là các quan hệ Maxwell.

4.3.2.4. Các phương trình Gibbs–Helmholtz và sự phụ thuộc của F và G vào nhiệt độ

Các công thức $A_{max} = -\Delta F$, $A'_{max} = -\Delta G$, áp dụng cho các quá trình đẳng nhiệt của hệ kín, nhưng điều đó không có nghĩa

là ΔF và ΔG độc lập với nhiệt độ. Khi áp dụng các hàm F, G giải quyết các quá trình hóa học người ta thường xuất phát từ ΔF và ΔG ở một nhiệt độ này để tìm giá trị của chúng ở nhiệt độ khác, nghĩa là phải biết hệ số nhiệt độ của công. Căn cứ vào (4.37) có :

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (F_2 - F_1)}{\partial T}\right)_V = -S_2 + S_1 = -\Delta S \quad (4.37a)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_p = -S_2 + S_1 = -\Delta S. \quad (4.37b)$$

Từ định nghĩa cũ $F = U - TS$, khi đẳng nhiệt ta có :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (4.38a)$$

Đồng thời từ : $G = H - TS$, khi đẳng nhiệt ta thu được :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.39a)$$

Thay các giá trị của ΔS từ các công thức (4.37a) và (4.37b) vào các công thức (4.38a) và (4.39b) ta có :

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (4.38b)$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (4.39b)$$

Các phương trình (4.38b) và (4.39b) là các phương trình Gibbs – Helmholtz nó rất tiện lợi vì có thể viết ở nhiều hình thức khác nhau và cho phép tính toán được các đại lượng nhiệt động của hệ.

Chẳng hạn cần tìm ΔH là hiệu ứng nhiệt của pin điện, thì từ : $\Delta G = -nFE$ tiến hành đạo hàm hai vế, có :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -nF\frac{\partial E}{\partial T}.$$

Như vậy : $$\Delta H = -nFE + TnF\frac{\partial E}{\partial T}.$$

4.3.2.5. Sự phụ thuộc entanpi tự do vào áp suất

Từ tính chất của hàm đặc trưng

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ hay } dG_T = Vdp.$$

Lấy tích phân, ta có

$$\int_1^2 dG = G_{TP_2} - G_{TP_1} = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \quad . \tag{4.40}$$

Đối với chất rắn hoặc chất lỏng thì V thay đổi rất ít khi thay đổi áp suất nên có thể coi V = const

$$G_{T.p_2} = G_{T.p_1} + V(p_2 - p_1). \tag{4.41}$$

Ở miền áp suất không cao thì số hạng $V(p_2 - p_1)$ là vô cùng bé so với $G_{T.p_1}$, bởi vậy $G_{T.p_2} \approx G_{T.p_1}$.

Như thế có nghĩa là ở miền áp suất không cao thì entanpi tự do của chất rắn hoặc chất lỏng không phụ thuộc vào áp suất.

Đối với chất khí thì thể tích của nó rất nhạy đối với sự thay đổi áp suất, nếu là khí lý tưởng ta có :

$$V = \frac{nRT}{p} \text{ ; do đó } G_{T.p_2} = G_{T.p_1} + nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \text{ ;}$$

$$G_{T.p_2} = G_{T.p_1} + nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad .$$

Entanpi tự do G ở trạng thái chuẩn biểu thị là G^o_T, khi $p_1 = p^o$ = 1atm = 760 mmHg = $1{,}101.10^5$ N/m^2 khi đó :

$$G_{T.p_2} = G^o_T + nRT \ln \frac{p_2}{p_o} \quad . \tag{4.42a}$$

Để đơn giản đặt $\frac{p_2}{p_o} = p$ thì :

$$G_T = G^{o}_T + nRT\ln p. \qquad (4.42b)$$

Trong công thức (4.42b) thì p là hư số chỉ rõ áp suất p_2 lớn hơn áp suất chuẩn bao nhiêu lần. Điều này cần lưu ý khi tính toán.

4.3.2.6. Thế hóa học

Trong các quá trình hóa học thường có sự biến đổi số mol của các cấu tử tham gia vào hệ. Các thế nhiệt động U, H, F, G không chỉ phụ thuộc vào các thông số p, V, T mà còn phụ thuộc vào sự biến đổi thành phần của hệ, nghĩa là phụ thuộc vào sự biến đổi số mol của các cấu tử trong hệ.

Chẳng hạn hệ có n_1 mol cấu tử 1, n_2 mol cấu tử 2,... n_i mol cấu tử i, thì $G = G(T,p,n_1,n_2...n_i)$ và :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_{j\neq 1}} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_{j\neq 2}} dn_2 + ... + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i$$

hay
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \qquad (4.43)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \overline{G} \qquad (4.44)$$

được gọi là thế hóa học của cấu tử i.

Vậy thế hóa học là thế đẳng áp mol riêng phần của cấu tử i trong hệ, biểu thị độ tăng khả năng sinh công có ích (tính cho 1 mol cấu tử) của hệ khi thêm một lượng vô cùng nhỏ (dn_i) cấu tử đó vào trong hệ trong khi nhiệt độ, áp suất và số mol của các cấu tử khác không thay đổi.

Thế hóa học là đại lượng cường độ.

Nếu hệ chỉ có một cấu tử gồm n mol thì :

$$G = n.\mu \qquad (4.45)$$

hay $$\mu = \frac{G}{n} = \mu_T^o + RT\ln p, \quad (4.46)$$

μ_T^o - thế hóa học chuẩn khi $p = 1$.

Khi hệ gồm nhiều cấu tử:

$$\mu_i = \mu_{i(T)}^o + RT\ln p_i \quad (4.47)$$

$$p_i = N_i\, p,$$

p - áp suất toàn phần của hệ;

p_i - áp suất riêng phần của cấu tử i;

N_i - nồng độ phần mol của cấu tử i trong hệ.

$$\mu_i = \mu_{i(T)}^o + RT\ln N_i p = \mu_{i(T)}^o + RT\ln p + RT\ln N_i .$$

Đặt $$\mu_{i(T,p)}^o = \mu_{i(T)}^o + RT\ln p \quad (4.48)$$

Khi đó $$\mu = \mu_{i(T,p)}^o + RT\ln N_i \quad (4.49)$$

Giá trị $dG = \sum \mu_i\, dn_i$ cho ta biết chiều hướng và giới hạn tự diễn biến của quá trình hóa học hoặc chuyển pha xảy ra trong hệ. Nếu $dG > 0$ quá trình xảy ra theo chiều nghịch; còn $dG < 0$ thì quá trình xảy ra theo chiều thuận; khi $dG = 0$, quá trình ở trạng thái cân bằng.

4.3.2.7. Entanpi tự do và chiều hướng của phản ứng hóa học

$$aA + bB \rightarrow eE + fF$$

Biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt là:

$$\Delta G_T^o = e\Delta G_E^o + f\Delta G_F^o - a\Delta G_A^o - b\Delta G_B^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o. \quad (4.50)$$

ΔG_T^o, ΔH_T^o, ΔS_T^o là biến thiên entanpi tự do chuẩn, biến thiên entanpi chuẩn, biến thiên entropi chuẩn của phản ứng ở T^oK và $p = 1$atm.

Các giá trị ΔG_E^o , ΔG_F^o , ΔG_A^o , ΔG_B^o là entanpi tự do chuẩn tạo thành (entanpi sinh) một mol hợp chất từ các đơn chất bền vững ở trạng thái chuẩn. Như thế ΔG^o của đơn chất bằng không.

Ví dụ 1: $C_{\text{than chì}} + O_2 = CO_2$; $\Delta G_{s,CO_2}^o = -394$ kJ/mol

Ví dụ 2: Tính ΔG ở 25°C của phản ứng sau:

$$2NO_2 = N_2O_4$$

Có kết luận gì và chiều hướng của phản ứng biết rằng :

Chất	$\Delta H^o_{s,298}$, kJ/mol	S^o_{298} , J/mol.độ
NO_2	33,89	240,45
N_2O_4	9,37	304,30

Giải

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - 298.\Delta S^o_{298}$$

$$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298\,(N_2O_4)} - 2\Delta H_{298\,(NO_2)} =$$

$$= 9,37 - 2.33,89 = -58,61 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^o_{298} = S^o_{298\,(N_2O_4)} - 2S^o_{298\,(NO_2)} =$$

$$= 304,30 - 2.240,45 = -176,6 \text{ J/mol.độ}$$

Biến thiên entanpi tự do chuẩn của phản ứng trên là :

$$\Delta G^o_{298} = - 58.610 \text{ J/mol} + 298 \,.\, 176,6 \text{ J/mol.độ} =$$

$$= - 5983 \text{ J/mol} < 0.$$

Như vậy ở 25°C phản ứng trên xảy ra theo chiều thuận tạo thành N_2O_4.

4.3.2.8. Chiều hướng của phản ứng hóa học và cấu tạo

Các phản ứng hóa học diễn ra là các quá trình bất thuận nghịch đưa tới sự giảm entanpi tự do của hệ phản ứng tức là $\Delta G < 0$. Khi phản ứng hóa học đạt tới trạng thái cân bằng thì $\Delta G = 0$. Khi đó entanpi tự do của hệ phản ứng đạt tới giá trị thấp nhất.

Từ phương trình Gibbs - Helmholtz $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, như vậy biến thiên entanpi phụ thuộc vào hiệu ứng nhiệt ΔH và biến thiên entropi ΔS trong đó giá trị ΔS liên quan đến trật tự sắp xếp của các vi hạt tức là liên quan đến cấu tạo của các chất trong hệ.

Có thể thấy mối quan hệ giữa ΔG, ΔH và ΔS trong bảng 4.1.

Bảng 4.1

Số TT	Dấu			Kết luận về chiều tự diễn biến của phản ứng
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	-	+	-	Luôn luôn tự diễn biến
2	+	-	+	Luôn luôn không tự diễn biến
3	-	-	- +	Khi T thấp $\lvert\Delta H\rvert > \lvert T\Delta S\rvert$ tự diễn biến Ở T cao $\lvert\Delta H\rvert < \lvert T\Delta S\rvert$ không xảy ra
4	+	+	+ -	Ở T thấp $\lvert\Delta H\rvert > \lvert T\Delta S\rvert$ không xảy ra Ở T cao $\lvert\Delta H\rvert < \lvert T\Delta S\rvert$ tự xảy ra

Ví dụ 1 : Phản ứng cháy của các nhiên liệu luôn luôn có $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$ cho nên luôn luôn có $\Delta G < 0$.

Ví dụ 2 : $N_2 + 2O_2 = 2NO_2$; $\Delta H > 0$.

Phản ứng thu nhiệt $\Delta H > 0$, có sự giảm số phân tử khí theo chiều thuận của hệ phản ứng, $\Delta S < 0$. Bởi vậy $\Delta G > 0$, phản ứng không tự xảy ra. Khi cung cấp năng lượng phản ứng sẽ được thực hiện.

Ví dụ 3 : $N_2 + 3H_2 = 2\ NH_3$.

Ở 298°K: $\Delta H_{298} = -92{,}38$ kJ/mol ; $\Delta S_{298} = -198{,}13$ J/mol.độ.

Ở nhiệt độ không cao thì $\lvert\Delta H\rvert > \lvert T\Delta S\rvert$ cho nên $\Delta G < 0$, phản ứng sẽ xảy ra theo chiều thuận.

Ở nhiệt độ cao sao cho $\lvert\Delta H\rvert < \lvert T\Delta S\rvert$ thì $\Delta G > 0$, phản ứng sẽ diễn ra theo chiều ngược lại.

Ví dụ 4 : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$; $\Delta H > 0$.

Ở 298°K : $\Delta H = 58{,}19$ kJ/mol ; $\Delta S = 175{,}56$ J/mol.độ.

Ở nhiệt độ thấp $\Delta G_{298} = 6{,}434$ kJ/mol > 0, phản ứng diễn ra theo chiều nghịch.

Khi $T \geqslant 398^{o}K$ thì $|\Delta H| < |T\Delta S|$ thì $\Delta G < 0$, phản ứng lại diễn ra theo chiều thuận.

4.4. CÂN BẰNG HÓA HỌC VÀ CÂN BẰNG PHA

4.4.1. Cân bằng hóa học

4.4.1.1. Trạng thái cân bằng hóa học và hằng số cân bằng

Đa số các phản ứng hóa học là phản ứng thuận nghịch, nghĩa là tiến hành đồng thời theo hai chiều ngược nhau. Xét phản ứng thuận nghịch sau đây :

ở $T = 298^{o}K$ phản ứng, này có :

$$\underset{\text{khí}}{N_2O_4} \rightleftharpoons \underset{\text{khí}}{2NO_2} \quad \text{(a)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = 58{,}10 \text{ kJ/mol} > 0,$$
$$\Delta S^{o}_{298} = 175{,}56 \text{ J/mol.độ} > 0.$$

Vì phản ứng theo chiều thuận (từ trái sang phải) từ một mol khí tạo thành 2 mol khí, ở nhiệt độ đủ cao yếu tố entropi sẽ vượt yếu tố entanpi : $|T\Delta S| > |\Delta H|$; khi đó $\Delta G < 0$, phản ứng xảy ra theo chiều thuận. Còn ở điều kiện $298^{o}K$ thì yếu tố entanpi vượt yếu tố entropi tức là $|T\Delta S| < |\Delta H|$ thì $\Delta G > 0$ phản ứng theo chiều nghịch (từ phải sang trái). Ở nhiệt độ thích hợp khi hai yếu tố entanpi và entropi tác dụng lên hệ phản ứng trên bằng nhau, tức là $\Delta H = T\Delta S$ thì $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$; phản ứng ở trạng thái cân bằng.

Điều kiện nhiệt động để cân bằng hóa học của phản ứng (4.12) được thiết lập là :

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = 0, \qquad (4.51)$$

trong đó μ_i – thế hóa của chất i ;

n_i – hệ số tỷ lượng của chất i trong phản ứng, với chất tham gia phản ứng $n_i < 0$ (có nghĩa là $n_A = -a$ và $n_B = -b$), với chất tạo thành $n_i > 0$ (có nghĩa là $n_E = e > 0$ và $n_F = f > 0$).

Khi cân bằng, biến thiên entanpi tự do của phản ứng (a) là :

$$\Delta G = 2\mu_{NO_2} - \mu_{N_2O_4} = 0.$$

Coi các chất khí NO_2, N_2O_4 là khí lý tưởng, ta có

$$\mu_i = \mu^o_i + RT \ln p_i.$$

Bởi vậy :

$$\Delta G = 2(\mu^o_{NO_2} + RT\ln P_{NO_2}) - (\mu^o_{N_2O_4} + RT \ln P_{N_2O_4}) = 0$$

$$\Delta G = 2(\mu^o_{NO_2} - \mu^o_{N_2O_4}) + RT(2\ln P_{NO_2} - \ln P_{N_2O_4}) = 0.$$

Do đó $\ln \left(\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}\right)_{cb} = -\frac{1}{RT}(2\mu^o_{NO_2} - \mu^o_{N_2O_4})$.

Ở nhiệt độ không đổi thì phần bên trái phương trình trên được ta ký hiệu nó qua $\ln K_p$. Số hạng trong ngoặc bên phải phương trình trên là ΔG^o_T ở nhiệt độ không đổi là hằng số, và phương trình trên có dạng :

$$\ln \left(\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}\right)_{cb} = \ln K_p = -\frac{1}{RT}\Delta G^o_T \text{ hay } \Delta G^o_T = -RT\ln K_p.$$

Từ đó suy ra $K_p = \left(\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}\right)_{cb}$ cũng là hằng số khi nhiệt độ không đổi.

Hằng số K_p là hằng số cân bằng tính theo áp suất riêng phần của các cấu tử trong phản ứng thuận nghịch. Trong trường hợp chung, giả sử có phản ứng thuận nghịch :

$$aA + bB \rightleftharpoons 2E + f\ F \qquad (4.12)$$

Các chất tham gia và tạo thành đều là chất khí tuân theo định luật của khí lý tưởng, có thế hóa học ở trạng thái cân bằng là : μ_A, μ_B, μ_E, μ_F. Áp dụng tiêu chuẩn cân bằng nhiệt động (4.51) ta có :

$$\Delta G_T = \sum \mu_i n_i = e\mu_E + f\mu_F - a\mu_A - b\mu_B =$$

$$= (e\mu^o_E + f\mu^o_F - a\mu^o_A - b\mu^o_B) + RT(e\ln p_E + f\ln pn_F -$$

$$- a\ln P_A - b\ln P_B) = \Delta G^o_T + RT\ln\left(\frac{p^e_E p^f_F}{p^a_A p^b_B}\right)_{cb} = 0.$$

Từ đó rút ra : $$\left(\frac{p_E^e p_F^f}{p_A^a p_B^b}\right)_{cb} = -\frac{\Delta G_T^o}{RT}.$$

Đặt biểu thức trong ngoặc của vế trái là K_p, nghĩa là :

$$K_p = \left(\frac{p_E^e p_F^f}{p_A^a p_B^b}\right)_{cb} \quad (4.52)$$

thì ta có : $$\Delta G^o{}_T = -RT\ln K_p \quad (4.53a)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^o}{RT}. \quad (4.53b)$$

Công thức (4.53a) được gọi là phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff. Còn K_p được gọi là hằng số cân bằng hóa học của phản ứng (4.12) tính theo áp suất riêng phần của các chất ở trạng thái cân bằng.

Ở nhiệt độ không đổi (T = const) thì theo (4.53a) ta có :

$$\ln K_p = \text{const},$$

suy ra : $$K_p = \text{const}.$$

Nghĩa là khi nhiệt độ không đổi thì K_p là một hằng số. Rõ ràng rằng hằng số cân bằng K_p chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ở trong các công thức trên : p_E, p_F, p_A, p_B – áp suất riêng phần của các cấu tử A, B, E, F ở trạng thái cân bằng.

Áp suất riêng phần của khí lý thưởng liên hệ với nồng độ bằng phương trình :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT$$

trong đó n_i – số mol chất i ;

V – thể tích của hệ phản ứng ;

C_i – nồng độ của cấu tử i, mol/lit.

Thay giá trị áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng $C_i RT$ vào biểu thức K_p ta có :

$$K_p = \left(\frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}\right)_{cb} (RT)^{\Delta n} \quad . \qquad (4.54)$$

trong đó C_i – nồng độ của cấu tử i ở trạng thái cân bằng ;

Δn – hiệu số giữa tổng hệ số tỷ lượng các chất tạo thành và tổng hệ số tỷ lượng các chất ban đầu trong phản ứng (4.12):

$$\Delta n = e + f - a - b \quad . \qquad (4.55)$$

Ta có giá trị của hằng số cân bằng tính theo nồng độ thể tích là :

$$K_c = \left(\frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}\right)_{cb} \qquad (4.56)$$

Vậy : $$K_c = K_p.(RT)^{-\Delta n} \quad . \qquad (4.57)$$

Biểu thức (4.56) là công thức toán học của định luật tác dụng khối lượng cho phản ứng hóa học hai chiều do Gunberg và Waage đã thiết lập năm 1867 bằng con đường động học. Định luật này được phát biểu như sau : "Ở nhiệt độ không đổi tỷ số giữa tích số nồng độ thể tích của các chất tạo thành sau phản ứng và tích số nồng độ thể tích các chất tham gia phản ứng, trong đó nồng độ của mỗi chất được lũy thừa với số mũ bằng hệ số tỷ lượng là một hằng số được gọi là hằng số cân bằng hóa học tính theo nồng độ thể tích K_c".

Trạng thái cân bằng hóa học là trạng thái đặt biệt của phản ứng thuận nghịch, tại đó nồng độ của các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng không thay đổi, nếu không có tác động bên ngoài. Cân bằng hóa học là cân bằng động vì ở trạng thái cân bằng phản ứng thuận và phản ứng nghịch vẫn diễn ra với vận tốc bằng nhau.

Áp suất riêng phần của các cấu tử liên hệ với áp suất toàn phần của hệ và nồng độ phần mol :

$$p_i = N_i P \qquad (4.58)$$

Thay p_i bằng N_iP và biểu thức tính K_p sẽ là :

$$\left(\frac{N_E^e N_F^f}{N_A^a N_B^b}\right)_{cb} P^{\Delta n} = K_P \quad .$$

Vì

$$K_N = \left(\frac{N_E^e N_F^f}{N_A^a N_B^b}\right)_{cb} \tag{4.59}$$

là hằng số cân bằng hóa học tính theo nồng độ mol phần nên ta thu được

$$K_N p^{\Delta n} = K_p$$

hay

$$K_N = K_p p^{-\Delta n} \quad . \tag{4.60}$$

Trong các công thức trên thì N_E, N_F, N_A, N_B là nồng độ mol phần của các cấu tử *A, B, E, F.*

Khi $\Delta n = 1$ thì $K_p = K_c = K_N$. Hằng số K_p, K_c chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, còn K_N, phụ thuộc vào nhiệt độ và cả áp suất (khi $\Delta n \neq 0$). Nếu $\Delta n = 0$ thì K_N cũng không phụ thuộc vào áp suất. Như vậy quan hệ tổng quát giữa các hằng số cân bằng là :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_N P^{\Delta n}. \tag{4.61}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng dị thể: đối với phản ứng thuận nghịch có chất rắn tham gia cùng với chất khí hay chất hòa tan trong dung dịch thì các chất rắn không có mặt trong biểu thức tính hằng số cân bằng.

Ví dụ : $\underset{\text{rắn}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{khí}}{3CO} \rightleftharpoons \underset{\text{rắn}}{2Fe} + \underset{\text{khí}}{3CO_2}$

Khi cân bằng có : $\mu_{Fe_2O_3} = \mu^o_{Fe_2O_3} + RT\ln p_{r\,Fe_2O_3} = \mu^{o'}_{Fe_2O_3}$

$$\mu_{Fe} = \mu^oFe + RT\ln p^2_{Fe} = \mu^{o'}_{Fe} \ .$$

$$\Delta G_T = (2\mu^{o'}_{Fe} + 3\mu^o_{CO_2} - \mu^{o'}_{Fe_2O_3} - 3\mu^o_{Co_2}) + RT\ln\left(\frac{p^3_{CO_2}}{p^3_{CO}}\right)_{cb} =$$

$$= \Delta G^o{}_T + RT\ln K_p = 0.$$

Rõ ràng có :

$$K_p = \left(\frac{p^3_{CO_2}}{p^3_{CO}}\right) . \qquad (4.62)$$

Như vậy chất rắn không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng vì p_r = const.

Biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng cho phép tính nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng khi biết hằng số cân bằng và nồng độ các chất phản ứng ở thời điểm ban đầu và ngược lại, đồng thời cũng cho phép tính ΔG^o_T.

Ví dụ : phản ứng $CO_{(khí)} + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_{2(khí)}$ (a')

Ở 850°C có K_c = 0,1 ; nồng độ ban đầu của CO là 0,01 mol/l, nồng độ ban đầu của H_2O là 0,02 mol/l. Ta tính nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng và entanpi tự do chuẩn của phản ứng ở nhiệt độ đó như sau.

Theo phương trình phản ứng (a') thì cứ 1 mol CO_2 tạo thành thì cũng tạo thành 1 mol H_2 và phải mất đi 1 mol CO và 1 mol H_2O. Nếu ở trạng thái cân bằng tạo thành x mol CO_2, và x mol H_2 thì phải mất đi x mol CO và x mol H_2O.

Vậy nồng độ cân bằng của CO là x, của hyđro là x thì nồng độ cân bằng của CO_2 là 0,01 − x và của H_2O là $0,02 - \frac{x}{2}$.

Ta có $K_c = \left(\frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{C_{CO} C_{H_2O}}\right)_{cb} = \frac{x^2}{(0,01 - x)(0,02 - x)} = 0,1.$

Suy ra : $0,9x^2 + 0,003x - 0,00002 = 0.$

Giải phương trình trên ta thu được

$$x_1 = 0,0027 \text{ mol/l} ; x_2 = -0,05 \text{ mol/l}.$$

Vậy x_1 là nghiệm của bài toán vì rằng : $0 < x < 0,01$. Còn $x_2 < 0$ nên không chấp nhận được, vì nồng độ các chất phải là số dương.

Như vậy nồng độ ở trạng thái cân bằng của các chất như sau :

$C_{CO_2} = C_{H_2} = 0{,}0027$ mol/l ;

$C_{CO} = 0{,}01 - 0{,}0027 = 0{,}0073$ mol/l ;

$C_{H_2O} = 0{,}02 - 0{,}0027 = 0{,}0173$ mol/l.

Từ (4.53a) ta biết $\Delta G^o_T = -RT\ln K_p$, và từ (4.57) ta cũng biết : $K_p = K_c.(RT)^{\Delta n}$. Vì $\Delta n = 0$ nên $K_p = K_c$. Thay giá trị này vào (4.53a), ta có :

$\Delta G^o_T = -RT\ln K_c = -RT\ln 0{,}1$. Tiếp tục thay các giá trị : $R = 8{,}31$ J/mol.độ, $T = 273 + 850^oC = 1123^oK$ vào ta nhận được :

$\Delta G^o_T = -8{,}31.1123.2{,}3 \lg.10^{-1} = 21463{,}90$ J/mol = 214,639 kJ/mol.

4.4.1.2. Sự chuyển dịch cân bằng

Trạng thái cân bằng hóa học tồn tại chỉ khi điều kiện bên ngoài (áp suất, nhiệt độ) và nồng độ các chất tham gia phản ứng và các chất tạo thành của phản ứng không thay đổi. Nếu thay đổi một trong các điều kiện trên thì trạng thái cân bằng hóa học bị phá vỡ. Khi đó phản ứng sẽ diễn ra theo chiều thuận hoặc theo chiều nghịch mạnh hơn. Cuối cùng trạng thái cân bằng mới sẽ được thiết lập lại với áp suất riêng phần hoặc nồng độ của các chất khác với trạng thái cân bằng cũ. Quá trình diễn ra như vậy gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

a) Ảnh hưởng của nồng độ đến sự chuyển dịch cân bằng

Khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng :

$$K_c = \left(\frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}\right)_{cb_l}.$$

Nếu thêm vào bình phản ứng một lượng khí A thì C_A tăng lên dẫn đến :

$$K_C > \frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}.$$

Khi đó phản ứng thuận diễn ra với vận tốc lớn hơn vận tốc của phản ứng nghịch. Nghĩa là A tác dụng với B tạo thành E

và F dẫn tới nồng độ của A và B là C_A và C_B giảm đi, còn nồng độ của E và F là C_E và C_F tăng lên để cuối cùng

$$K_C = \left(\frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}\right)_{cb_2}.$$

Vậy rõ ràng khi thay đổi nồng độ của một trong các chất khi phản ứng thuận nghịch đang ở trạng thái cân bằng thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi đó.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến trạng thái cân bằng

Các hằng số cân bằng K_P, K_C, K_N đều phụ thuộc vào nhiệt độ. Bởi vậy khi thay đổi nhiệt độ thì các hằng số cân bằng sẽ thay đổi.

Xuất phát từ công thức (5.53b), lấy đạo hàm cả hai vế theo nhiệt độ T, ta sẽ có :

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o_T}{RT^2} \quad . \qquad (4.63)$$

Theo phương trình (4.63) khi tăng nhiệt độ, nếu $\Delta H^o_T > 0$ (phản ứng thu nhiệt) thì $\frac{d\ln K_p}{dT} > 0$. Ở trường hợp này K_P đồng biến với T, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thu nhiệt (chiều phản ứng thuận). Còn nếu $\Delta H^o_T < 0$ (phản ứng tỏa nhiệt) thì $\frac{d\ln K_p}{dT} < 0$, K_p nghịch biến với T, khi tăng nhiệt độ thì K_p giảm và cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (chiều phản ứng thu nhiệt). Nếu giảm nhiệt độ sẽ xảy ra hiện tượng ngược lại. Ta thấy rằng cân bằng chuyển dịch theo hướng chống lại tác động bên ngoài.

c) Ảnh hưởng của áp suất đến sự chuyển dịch cân bằng

Khi phản ứng hóa học là hỗn hợp các khí lý tưởng hoặc phản ứng có chất khí tham gia hoặc có chất khí tạo thành thì sự chuyển dịch cân bằng có thể phụ thuộc vào áp suất.

Xuất phát từ công thức (4.60) :

$$K_N = K_p p^{-\Delta n}.$$

Lấy logarit cơ số e cả hai vế, ta có :

$$\ln K_N = \ln K_p - \Delta n \ln p.$$

Lấy vi phân theo p, sẽ có :

$$\frac{d\ln K_N}{dTp} = -\frac{\Delta n}{p} \qquad (4.64)$$

Khi có $\Delta n > 0$ thì $\frac{d\ln K_N}{dTp} < 0, K_N$ nghịch biến với p, nếu tăng p cân bằng chuyển dịch theo chiều K_N giảm đi tức là chiều $(e + f) > (a + b)$ tạo thành ít phân tử khí hơn.

Khi $\Delta n < 0$ thì $\frac{d\ln K_N}{dTp} > 0$, K_N đồng biến với p, nếu tăng áp suất thì K_N tăng, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận $(e + f) < (a + b)$ tạo thành ít phân tử khí hơn.

Rõ ràng cân bằng dịch chuyển theo chiều chống lại tác dụng bên ngoài.

Khi $\Delta n = 0$ thì K_N không thay đổi, cân bằng không bị chuyển dịch khi thay đổi áp suất.

Năm 1885, nhà bác học Pháp Le Chatelier đã đưa ra nguyên lý chuyển dịch cân bằng.

"Một phản ứng thuận nghịch ở trạng thái cân bằng, nếu thay đổi một trong các yếu tố nồng độ, nhiệt độ, áp suất. Cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều có tác dụng chống lại sự thay đổi đó".

Ví dụ : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $\Delta H < 0$.

Muốn cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận ta phải tăng áp suất hoặc giảm nhiệt độ.

Thật vậy, theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng khi tăng áp suất của các khí trong phản ứng thì cân bằng chuyển dịch theo chiều có tác dụng làm giảm áp suất. Muốn vậy số phân tử khí trong bình phản ứng phải giảm. Cân bằng trên chuyển dịch theo chiều thuận, chiều từ 4 phân tử khí đến 2 phân tử khí.

Khi giảm nhiệt độ của hệ phản ứng, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự giảm nhiệt độ tức là chiều phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$). Nghĩa là chiều tạo thành NH_3.

4.4.2. Cân bằng trong hệ dị thể và quy tắc pha

4.4.2.1. Các khái niệm

- Hệ đồng thể là hệ mà các phần khác nhau của nó đặc trưng bởi cùng tính chất hóa học và nhiệt động, nên nó không tồn tại bề mặt phân chia.

- Hệ dị thể là hệ mà các phần khác nhau của nó đặc trưng bởi các tính chất hóa học và nhiệt động khác nhau nên trong hệ có tồn tại những bề mặt phân chia gọi là bề mặt phân pha.

- Pha là phần đồng thể trong hệ dị thể đặc trưng bởi tính chất hóa học và nhiệt động xác định và ngăn cách với phần khác của hệ bằng bề mặt phân chia.

Vậy hệ đồng thể là hệ một pha. Hệ dị thể là hệ hai pha trở lên.

Ví dụ, nước chứa trong cốc là hệ đồng thể. Nếu ta cho thêm một miếng nước đá vào trong cốc nước thì hệ đó là hệ dị thể gồm hai pha : pha rắn là nước đá, pha lỏng là nước.

- Cấu tử là hợp phần tạo thành hệ, có thể tồn tại độc lập ngoài hệ. Hệ gồm một chất có thể tách ra ngoài hệ ở dạng nguyên chất là hệ một cấu tử.

Ví dụ, hệ gồm một cấu tử chỉ có nước chứa trong cốc nếu cho thêm muối ăn vào thì hệ ấy trở thành hai cấu tử là H_2O và NaCl.

Nếu hệ gồm hai hay nhiều chất không tương tác hóa học với nhau, thì số cấu tử bằng số chất chứa trong hệ và các cấu tử đó còn gọi là cấu tử độc lập.

Nếu trong hệ gồm các chất hóa học có tương tác hóa học với nhau thì số cấu tử độc lập khác với số cấu tử tạo thành hệ.

Ví dụ, hệ gồm $CaCO_3$, CaO, CO_2. Ở điều kiện thường. Nếu số mol CaO bằng số mol CO_2 hoặc khác nhau, thì hệ có hai cấu

tử độc lập là CaO và CO_2, vì CaO + CO_2 = $CaCO_3$. Nếu ở nhiệt độ 800°C ÷ 1000°C số mol CO_2 bằng số mol CaO thì hệ có một cấu tử độc lập là $CaCO_3$. Còn nếu số mol CO_2 lớn hơn số mol CaO thì hệ có hai cấu tử độc lập là CO_2 và $CaCO_3$.

Vậy cấu tử độc lập là số cấu tử tối thiểu đủ để mô tả thành phần và tính chất của hệ.

4.4.2.2. Điều kiện cân bằng trong hệ dị thể

Trong hệ dị thể khi đạt tới trạng thái cân bằng thì các yếu tố nhiệt động T, p, μ_i của các cấu tử ở các pha trong hệ đều bằng nhau. Nếu một trong các yếu tố nhiệt động thay đổi thì có một số pha trong hệ sẽ xuất hiện hay biến mất. Như vậy cân bằng sẽ bị phá hủy.

Ví dụ : Hệ có k cấu tử và ϕ pha thì các điều kiện cân bằng pha là :

$$\left.\begin{aligned} T^{I} &= T^{II} = T^{III} = \ldots = T^{\phi} \\ p^{I} &= p^{II} = p^{III} = \ldots = p^{\phi} \\ \mu_1^{I} &= \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \ldots = \mu_1^{\phi} \\ \mu_2^{I} &= \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \ldots = \mu_2^{\phi} \\ \mu_K^{I} &= \mu_K^{II} = \mu_K^{III} = \ldots = \mu_k^{\phi} \end{aligned}\right\} \qquad (4.65)$$

Nói một cách khác, ở nhiệt độ và áp suất không đổi thì điều kiện cân bằng được mô tả theo công thức

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = 0$$

trong đó n_i có giá trị tuyệt đối bằng 1.

4.4.2.3. Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha cho phép dự đoán được sự thay đổi số pha trong hệ phụ thuộc vào số cấu tử và thay đổi điều kiện bên ngoài. Quy tắc pha do Gibbs thiết lập năm 1876 bằng con đường nhiệt động.

Trong hệ nhiều pha nằm cân bằng với nhau, số bậc tự do f (gọi là bậc tự do Gibbs), bằng số cấu tử của hệ cộng hai, trừ

đi số pha nếu trong hệ chỉ có hai yếu tố nhiệt động ảnh hưởng tới hệ là áp suất và nhiệt độ :

$$f = k + 2 - \phi, \tag{4.66}$$

trong đó f – số bậc tự do ;

k – số cấu tử độc lập ;

ϕ – số pha.

Số bậc tự do là số thông số trạng thái của hệ có thể biến đổi tùy ý mà không làm thay đổi số pha của hệ.

Ví dụ : hệ một cấu tử là nước có hai pha là lỏng và hơi sẽ có bậc tự do :

$$f = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Cho nên khi thay đổi nhiệt độ, áp suất hơi của hệ thay đổi một cách đơn trị (hệ nhất biến).

Hệ một cấu tử gồm chỉ pha hơi

$$f = 1 + 2 - 1 = 2$$

có hai bậc tự do. Như vậy có thể thay đổi tùy ý nhiệt độ và áp suất của hơi (hệ nhị biến).

Nếu hệ một cấu tử gồm ba pha thì

$$f = k - \phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Hệ không có bậc tự do nào cả hay gọi là hệ vô biến. Ở trạng thái cân bằng này nếu thay đổi một yếu tố thì một trong ba pha sẽ biến mất.

Quy tắc pha có thể thiết lập bằng con đường nhiệt động như sau.

Trong hệ cân bằng dị thể gồm k cấu tử và ϕ pha. Thành phần của hệ có thể mô tả bằng $(k - 1)$ nồng độ theo phần mol, vì

$$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots + N_k = 1. \tag{4.67}$$

Vậy con số chung các nồng độ đặc trưng cho hệ ϕ pha là $(k - 1)\phi$, tức là có $(k - 1)\phi$ biến số độc lập.

Mặt khác ở trạng thái cân bằng, thế hóa của mỗi cấu tử trong k pha sẽ có $(\phi - 1)$ phương trình liên hệ. Vậy phương trình của hệ là $(\phi - 1)k$.

Số bậc tự do bằng tổng số biến số độc lập trừ đi tổng số phương trình liên hệ.

$$f = (k - 1)\phi - (\phi - 1)K = \phi k - \phi - \phi K + k = k - \phi.$$

Ngoài thành phần của hệ còn có hai yếu tố nhiệt động nữa là nhiệt độ và áp suất, vậy thì bậc tự do Gibbs là :

$$f = k - \phi + 2. \tag{4.68}$$

4.4.2.4. Phương trình Clapeyron cho hệ một cấu tử

Xét hệ một cấu tử có hai pha I và II cân bằng với nhau, áp suất và nhiệt độ không thay đổi, lúc này hệ ở trạng thái cân bằng thứ nhất :

$$\Delta G = G_{II_1} - G_{I_1} = 0.$$

Nếu ta tăng nhiệt độ T đến $T + dT$ thì áp suất biến đổi từ p đến $p + dp$, lúc này hệ ở trạng thái cân bằng mới (trạng thái cân bằng thứ hai) :

$$\Delta G = G_{II_2} - G_{I_2} = G_{II_1} + dG_{II} - G_{I_1} - dG_I = 0,$$

do đó
$$dG_{II} = dG_I \tag{4.69}$$

Vì
$$dG = -SdT + Vdp,$$

nên
$$dG_I = -S_I dT + V_I dp ,$$
$$dG_{II} = -S_{II} dT + V_{II} dp.$$

Thay các giá trị của dG_I và dG_{II} vào (4.69), ta có :

$$V_{II}dp - S_2 dT = V_I dp - S_I dT$$
$$(V_{II} - V_I)dp = (S_{II} - S_I)dT$$
$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_{II} - S_I)}{(V_{II} - V_I)}$$

$$S_{II} - S_I = \Delta S_{cp} = \frac{Q_{cp}}{T_{cp}} = \frac{\Delta H_{cp}}{T_{cp}}$$

Vậy :
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{cp}}{T_{cp}.\Delta V} \quad . \tag{4.70}$$

Biểu thức (4.70) được gọi là phương trình Clapeyron cho cân bằng pha hệ một cấu tử.

Khi sự chuyển pha, nếu pha thứ hai là pha hơi thì :

$$\Delta V = V_{II} - V_I = V_h - V_l \approx V_h \ ,$$

hoặc $$\Delta V = V_{II} - V_I = V_h - V_r \approx V_h \ .$$

Vì thể tích mol của hơi rất lớn so với thể tích mol của pha lỏng hoặc rắn (trường hợp hóa hơi hoặc thăng hoa) thì có thể bỏ qua thể tích mol của pha lỏng V_l hay của pha rắn V_r. Do vậy :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{cp}}{T.V_h} \tag{4.71}$$

Có thể thay $$V_h = \frac{RT}{p}$$

do đó $$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{cp} p}{RT^2}$$

$$d\ln p = \frac{\Delta H_{cp}}{RT^2} dT \quad . \tag{4.72}$$

Đa số các chất nguyên chất nhiệt hóa hơi hay nhiệt thăng hoa là hằng số trong phạm vi khá rộng. Bởi vậy ta có thể lấy tích phân hai vế của (4.70) :

$$\int_1^2 d\ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{cp}}{RT^2} dT.$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{cp}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \tag{4.73}$$

Vậy ra đã thiết lập được quy luật phụ thuộc giữa áp suất hơi cân bằng trên chất lỏng với nhiệt độ ở trạng thái cân bằng.

$$\lg p = -\frac{\Delta H_{cp}}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} \cdot \qquad (4.74)$$

Biểu thức (4.74) là phương trình trình Clapeyron – Clausius. Phương trình này cho phép xây dựng đường cong giữa pha lỏng – pha hơi, pha rắn – pha hơi bằng con đường tính toán.

4.4.2.5. Giản đồ trạng thái của hệ một cấu tử

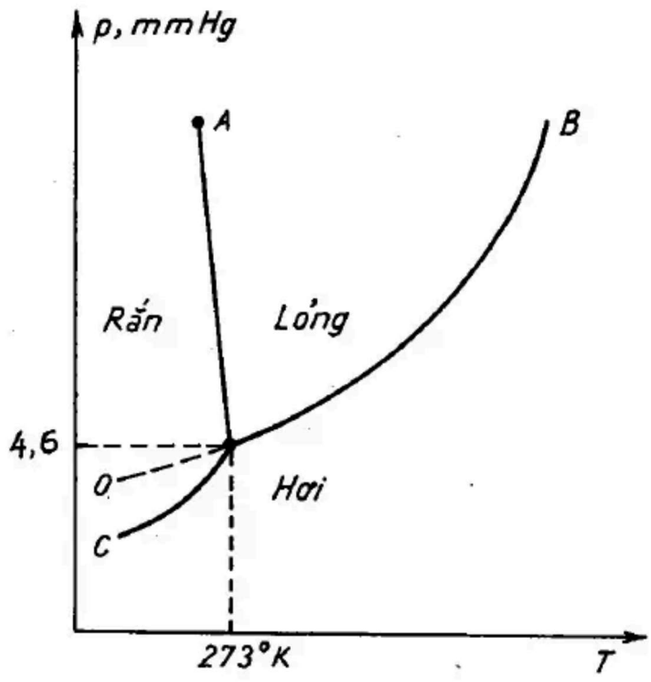
Trạng thái của một hệ phụ thuộc vào các thông số trạng thái T, p, n. Biểu đồ mô tả các tính chất của hệ, sự tồn tại các pha trong hệ phụ thuộc vào các thông số trạng thái gọi là giản đồ trạng thái hay giản đồ pha.

Với hệ một cấu tử thì giản đồ trạng thái mô tả sự phụ thuộc giữa các tính chất hóa lý của hệ, sự chuyển pha có trong hệ vào hai thông số trạng thái là nhiệt độ và áp suất.

Bởi vậy giản đồ trạng thái của nước gồm tọa độ vuông góc, trục hoành biểu thị nhiệt độ, trục tung biểu thị áp suất hơi (hình 4.5).

Giản đồ trạng thái của nước gồm ba miền : miền hơi, miền lỏng, miền rắn.

Miền hơi nằm dưới hai đường cong cân bằng giữa pha lỏng và pha hơi, giữa pha rắn và

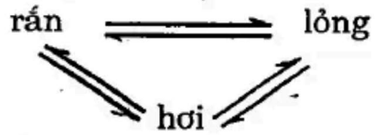


Hình 4.5

pha hơi. Miền lỏng nằm giữa đường cong cân bằng pha lỏng pha hơi và đường cong cân bằng pha lỏng với pha rắn. Miền rắn nằm giữa đường cong cân bằng pha lỏng với pha rắn và đường cong cân bằng pha rắn với pha hơi. Những miền này là miền nhị biến, T và p thay đổi tùy ý mà không làm thay đổi số pha.

Trên các đường cong cân bằng OA: (rắn $\rightleftharpoons$ lỏng); OB (lỏng $\rightleftharpoons$ hơi); OC (rắn $\rightleftharpoons$ hơi) thì $p = f(T)$ theo phương trình Clapeyron (4.70). Còn OO': là đường quá lạnh; ở cùng nhiệt độ T nó có $p_h^l > p_h^r$ nên là trạng thái không bền. Tại các đường cong này tồn tại hai pha, nên $f = 1 - 2 + 2 = 1$, hệ nhất biến.

Ở tại điểm O (p = 4,6 mmHg, T = 273°K) có cân bằng của ba pha:



Ở đây ba pha cùng tồn tại, nên có :

$$f = 1 - 3 + 2 = 0,$$

hệ vô biến. Thật vậy nếu ta hạ nhiệt độ thì pha lỏng sẽ kết tinh hết và biến mất. Nếu ta tăng nhiệt độ thì nước đá sẽ nóng chảy tức là pha rắn sẽ biến mất.

BÀI TẬP

1) Nhiệt tạo thành nước lỏng và khí cacbonic từ đơn chất ở T = 298°K và $P = 1013.10^5$ N/m^2 lần lượt bằng −286,831 và −395,018 kJ/mol. Nhiệt đốt cháy metan ở điều kiện đó là −890,91 kJ/mol.

Hãy tìm nhiệt sinh của metan ở nhiệt độ trên khí :

a. P = const

b. V = const.

2) Hãy so sánh ΔH^o_{298} của phản ứng khử sắt oxyt Fe_2O_3 bằng các chất khử khác nhau: H_2, C và CO ở 298°K.

Biết nhiệt sinh:

	Fe_2O_3	$H_2O(h)$	CO	CO_2
$\Delta H^o_{s,298}$, kJ/mol	−822,200	−241,8	−110,5	−393,5

3) Hãy xác định biến thiên entropi của 1 mol khí lý tưởng khi giãn nở đẳng nhiệt từ V_1 đến $V_2 = 10V_1$.

4) Xác định biến thiên entropi ở 248°K của phản ứng: $C + CO_2 = 2CO$ biết rằng ở nhiệt độ đó entropi của các chất phản ứng lần lượt là:

	C	CO_2	CO
S_{248}, J/mol.độ	5,74	213,6	193,4

5) Tính ΔG^o ở 25°C và 927°C của phản ứng:

$$CaO(r) + CO_2(k) \longrightarrow CaCO_3.$$

Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ. Các giá trị ΔH^o_s, S_o và C^o_p ở 298°K tra bảng PL.3 (Phụ lục).

6) Tính ΔG^o của phản ứng ở 727°C:

$$Fe_2O_3(r) + CO(k) \longrightarrow Fe(r) + CO_2(k)$$

Các giá trị $\Delta H^o_{s,298}$, S^o_{298} và C^o_p tra bảng PL.3 (Phụ lục).

7) Nhôm oxyt có thể khử thành kim loại bằng khí hydro không? (chẳng hạn tính ở 427°C). Các giá trị ΔH^o_s, S^o_{298}, C^o_p của Al_2O_3, Al, H_2O và H_2 tra bảng PL.3 (Phụ lục). Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ.

8) Tính ΔG^o ở 30°C của phản ứng:

$$H_2S(k) + O_2(k) \longrightarrow H_2O(l) + SO_2(k)$$

Các giá trị ΔH^o_s, S^o_{298}, C^o_p của các chất tra bảng PL.3 (Phụ lục). Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ.

9) Tính ΔG^o ở 227°C của phản ứng :

$$C_2H_6(k) + O_2(k) \longrightarrow CO_2(k) + H_2O(h)$$

Các giá trị ΔH^o_s, S^o_{298}, C^o_p của các chất tra bảng PL.3 (Phụ lục). Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ.

10) Có hai sơ đồ phản ứng sau :

$$Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + Fe \quad \textbf{(a)}$$

$$Fe + Al_2O_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + Al \quad \textbf{(b)}$$

Quá trình nào thực tế diễn ra được? Các giá trị $\Delta H^o_{s,298}$, S^o_{298} của các chất tra bảng PL.3 (Phụ lục).

11) Xác định hằng số cân bằng của phản ứng ở 25°C :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O\ (h)$$

Có $\Delta G^o_{298} = -232575$ J.

12) Hằng số cân bằng của phản ứng :

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$$

được biểu thị bằng phương trình :

$$\lg K_p = \frac{9586}{T} - 0{,}44 \lg T + 2{,}16$$

Hãy xác định biến thiên thế đẳng áp, hiệu ứng nhiệt và biến thiên entropi của phản ứng ở 500°K.

13) Phản ứng:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O\ (h)$$

Hãy thiết lập phương trình liên hệ hằng số cân bằng K_p và nhiệt độ và tính hằng số cân bằng ở 500°C.

	$\Delta H^o_{s,298}$, kJ/mol	S^o_{298}, J/mol.độ	$C^o_{p,298}$, J/mol.độ
$H_2O(h)$	−241,83	188,72	33,58
O_2	0	205,03	29,36
H_2	0	130,59	28,84

14) Hằng số cân bằng K_c của phản ứng :

$$CO(k) + H_2O(h) \rightleftharpoons H_2(k) + CO_2(k)$$

ở 850°C bằng đơn vị. Tính nồng độ cân bằng của các chất phản ứng biết nồng độ đầu của CO là 2 mol/l, còn hơi nước là 1 mol/l.

15) Hằng số cân bằng của phản ứng :

$$SO_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \rightleftharpoons SO_3(k)$$

ở 25°C bằng 17.10^{12}.

Tính K'_p, K'_c của phản ứng :

$$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$$

cũng ở nhiệt độ trên.

16) Tính hằng số cân bằng ở 298°K của phản ứng :

$$CO(k) + H_2(k) \rightleftharpoons HCHO(h)$$

Cho biết ΔG^o_{298} của phản ứng :

$$CO(k) + H_2(k) \rightleftharpoons HCHO(l)$$

bằng 28,95 kJ/mol và áp suất hơi bão hòa của formadehyt ở 298°C là 1500 mmHg.

17) Khi nung NH_4Cl ở 427°C, áp suất hơi của nó bằng 4560mmHg. Ở 459°C áp suất hơi của nó tăng lên tới 8360 mmHg. Tính các đại lượng sau của phản ứng nhiệt phân NH_4Cl ở 427°C (giả sử các hơi tuân theo tính chất khí lý tưởng):

a. Hằng số cân bằng K_p.

b. Sự biến đổi của entanpi tự do chuẩn ΔG^o, của entanpi chuẩn ΔH^o, của entropi chuẩn ΔS^o.

18) Nhiệt độ sôi của nước biến thiên như thế nào khi áp suất khí quyển dao động 1 mmHg? Biết ở 100°C và P_{kq} = 1 atm nhiệt hóa hơi của nước là 539,7 cal/g, thể tích nước lỏng 18,78 ml/mol còn hơi nước 30,199 lit/mol.

19) Tính dao động áp suất để nhiệt độ đông đặc của H_2O biến thiên một độ. Biết ở 0°C nhiệt nóng chảy của H_2O là 79,7 cal/g; khối lượng riêng của nước lỏng là 0,998 g/cm^3; của nước rắn 0,9168 g/cm^3.

CHƯƠNG V

DUNG DỊCH

Trong thiên nhiên các chất thường tồn tại ở dạng phân tán lẫn trong nhau. Chẳng hạn như nước thiên thiên thường có chứa các muối khoáng hòa tan, các hạt nhỏ lơ lửng, các khí hòa tan. Không khí là hỗn hợp của các khí nitơ, khí oxy, khí cacbonic, hơi nước, ...

Đất sét gồm có caolanh là thành phần chính ngoài ra còn có cát, sắt III oxyt, canxi cacbonat, ... Những hệ đó là những hệ phân tán. Một trong những hệ phân tán được nghiên cứu nhiều và sâu sắc là dung dịch đặc biệt là dung dịch lỏng. Dưới dây là những vấn đề chung của dung dịch.

5.1. NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG VỀ DUNG DỊCH

5.1.1. Hệ phân tán

Hệ phân tán là hệ gồm một hay nhiều chất ở dạng hạt có kích thước rất nhỏ phân tán đều trong một chất khác.

Chất ở dạng hạt rất nhỏ gọi là pha phân tán.

Chất chứa pha phân tán gọi là môi trường phân tán.

Pha phân tán có thể ở trạng thái khí, rắn, lỏng.

Môi trường phân tán cũng tồn tại hoặc ở các trạng thái tập hợp khí hoặc lỏng hoặc rắn.

Tính bền của hệ phân tán phụ thuộc vào kích thước phần tử phân tán. Người ta phân biệt thành các hệ phân tán sau :

- Hệ huyền phù (hạt phân tán là hạt rắn) ;
- Hệ nhũ tương (hạt phân tán là hạt lỏng) chúng đều có đường kính hạt $d = 10^{-5} \div 10^{-7}$ m. Hệ này kém bền dễ bị sa lắng ;

- Hệ phân tán keo hay còn gọi là dung dịch keo có đường kính hạt phân tán nằm trong khoảng : 10^{-9} m < d < 10^{-7} m. Hệ phân tán keo tương đối bền, nó có thể bị sa lắng khi điều kiện bên ngoài thay đổi.

Dung dịch là hệ phân tán mà các phần tử phân tán là các phân tử hay ion có đường kính $d \leqslant 10^{-9}$ m.

Như vậy dung dịch là hệ phân tán trong đó pha phân tán gồm các hạt phân tán là phân tử hay ion phân bố đều trong các phân tử môi trường, do vậy dung dịch là hệ đồng nhất, đồng thể gồm hai hay nhiều chất phân bố đều đặn trong nhau có thành phần thay đổi trong giới hạn nhất định.

Như vậy dung dịch giống hợp chất hóa học ở chỗ nó là hệ có tính đồng nhất. Nhưng không phải là hợp chất hóa học vì thành phần của dung dịch thay đổi. Đặc điểm này giống hỗn hợp cơ học. Cho nên có thể xem như dung dịch là trạng thái trung gian giữa hợp chất hóa học và hỗn hợp.

Trong dung dịch, chất phân tán được gọi là chất tan còn môi trường phân tán gọi là dung môi.

Chất tan thường có trạng thái nguyên chất khác với trạng thái tập hợp của dung dịch.

Dung môi là chất có trạng thái tập hợp ở dạng nguyên chất như trạng thái tập hợp của dung dịch.

Quan trọng trong thực tế là dung dịch lỏng.

5.1.2. Sự tạo thành dung dịch

Dung dịch tạo thành do tác dụng tương hỗ của chất tan và dung môi. Khi đó những lực tham gia vào quá trình này là lực vật lý và hóa học.

Tác dụng tương hỗ vật lý giữa chất tan và dung môi tồn tại ở khoảng cách lớn hơn kích thước phân tử (sonvat hóa vật lý) bằng lực hút giữa các phân tử.

Tác dụng hóa học giữa phân tử chất tan và dung môi ở khoảng cách gần hơn kích thước phân tử (sonvat hóa hóa học) thực hiện bởi tương tác hóa học tham gia tạo thành phân tử

giữa chất tan và dung môi nhờ liên kết cho nhận và liên kết hydro.

Sản phẩm của sự sonvat hóa vật lý có thể tạo thành ion hydrat ví dụ : $[Cs(H_2O)_8]^+$, $[Cl(H_2O)_8]^-$, sonvat hóa phân tử muối KCl, KNO_3 trong rượu etylic $KCl.C_2H_5OH$, $KNO_3.C_2H_5OH$, v.v. Sản phẩm của sự sonvat hóa học như sự tác dụng tương hỗ của BF_3 với dung môi SO_2 lỏng là $(BF_3.SO_2)$, A_sCl_3 với dung môi C_5H_5N là $(A_sCl_3.H_2O.C_5H_5N)$, hydrat hóa phân tử NH_3 trong nước là $(NH_3.H_2O)$, hydrat hóa của các ion kim loại chuyển tiếp $[C_oOH(H_2O)_5]^+$, $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$.

Tùy thuộc vào bản chất lực tương tác giữa phân tử dung môi và chất tan mà sản phẩm của dung dịch là sonvat có độ bền khác nhau. Nếu dung môi là nước thì hợp chất là hydrat.

Sự tạo thành dung dịch là quá trình tự diễn biến. Động lực của quá trình là sự giảm entanpi tự do ($\Delta G_{\text{hòa tan}} < 0$) nghĩa là entanpi tự do của dung dịch phải nhỏ hơn tổng entapi tự do của chất tan và dung môi :

$$\Delta G_{\text{hòa tan}} = \sum \Delta G_{\text{sản phẩm}} - \sum \Delta G_{\text{chất tan và dung môi}} < 0.$$

Quá trình ngừng lại khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng tức là dung dịch bão hòa

$$\Delta G_{\text{ht}} = 0.$$

Năng lượng đặc trưng cho quá trình hòa tan là nhiệt tạo thành dung dịch $\Delta H_{\text{hòa tan}}$ (đo bằng J/mol) ; là nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào khi hòa tan một mol chất tan vào dung môi xác định, và được gọi là nhiệt hòa tan.

Quá trình hòa tan gồm quá trình phá hủy liên kết giữa các phân tử chất tan đòi hỏi tiêu tốn năng lượng : ΔH_1 (gọi là quá trình vật lý) và quá trình tạo thành hợp chất sonvat tỏa năng lượng là : ΔH_2 (gọi là quá trình hóa học)

$$\Delta H_{\text{ht}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 \ . \qquad (5.1)$$

$\Delta H_{\text{ht}} > 0$ khi $\Delta H_1 > \Delta H_2$; trường hợp này xảy ra đối với đa số các chất rắn, chất lỏng khi hòa tan trong dung môi lỏng.

$\Delta H_{\text{ht}} < 0$ khi $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$; trường hợp này xảy ra đối

với các chất khí hòa tan trong dung môi lỏng. Bởi vì các phân tử khí ở xa nhau cho nên $\Delta H_1 = 0$.

Khi tạo thành dung dịch, entropi của hệ thay đổi lớn. Tính hỗn độn của hệ tăng nên entropi tăng, thể tích của hệ tăng thì entropi tăng, thể tích của hệ giảm trong quá trình tạo dung dịch thì entropi giảm.

Hòa tan chất khí vào trong dung môi lỏng thì hệ giảm thể tích rõ rệt thì $\Delta S < 0$. Hòa tan các chất rắn vào dung môi lỏng thì $\Delta S > 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Nếu quá trình hòa tan thu nhiệt $\Delta H_{ht} > 0$ thì $T\Delta S$ phải lớn hơn ΔH. Nhiệt độ càng tăng thì quá trình hòa tan càng thuận lợi. Đa số quá trình hòa tan chất rắn, chất lỏng trong dung môi lỏng thuộc trường hợp này.

Khi tạo thành dung dịch, $\Delta H_{ht} < 0$, tức là quá trình hòa tan tỏa nhiệt, hệ có thể có hai khả năng tự diễn biến sau :

a) $\Delta S_{ht} < 0$; trường hợp này là các khí hòa tan.

Khi đó muốn $\Delta G_{ht} < 0$ thì $|T\Delta S| < |\Delta H|$.

Hệ sẽ tự diễn biến ở nhiệt độ thấp. Thật vậy khi tăng nhiệt độ các khí hòa tan sẽ thoát khỏi dung dịch. Ở nhiệt độ thấp các khí hòa tan thuận lợi ;

b) $\Delta S_{ht} > 0$; trường hợp này ΔG luôn luôn có giá trị âm ($\Delta G < 0$) quá trình luôn luôn tự xảy ra. Ví dụ, NaOH, H_2SO_4 đặc hòa tan trong nước theo bất kỳ tỷ lệ nào.

5.1.3. Nồng độ dung dịch

Dung dịch có thành phần không xác định nghiêm ngặt nên cần phải đánh giá hàm lượng của chất hòa tan trong dung dịch. Đại lượng xác định hàm lượng chất tan chứa trong dung dịch gọi là nồng độ dung dịch.

Chúng ta cần nắm vững các loại nồng độ dưới đây :

– *Nồng độ phần trăm khối lượng* : biểu thị bằng số phần trăm khối lượng chất tan trong 100% khối lượng dung dịch.

Ví dụ, dung dịch $C_6H_{12}O_6$ 15% trong dung môi nước nghĩa là cứ 100g dung dịch chứa 15g chất tan $C_6H_{12}O_6$ và 85g nước.

Nếu gọi m_1 là khối lượng dung môi, m_2 là khối lượng chất tan, nồng độ phần trăm ký hiệu là $C_{\%}$ tính theo công thức :

$$C_{\%} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} . 100\% . \qquad (5.2)$$

- *Nồng độ mol/lít*: biểu thị bằng số mol chất tan chứa trong một lít dung dịch. Ví dụ, HCl 0,1 M có nghĩa là cứ 1 lít dung dịch có chứa 0,1 mol HCl.

Gọi m là khối lượng chất tan, M là khối lượng mol phân tử của nó (phân tử gam), V là thể tích dung dịch, nồng độ mol/lit ký hiệu là C_M:

$$C_M = \frac{m}{M.V} \quad \text{mol/l} \quad . \qquad (5.3)$$

- *Nồng độ mol phần*: biểu thị bằng số mol của chất tan trong tổng số mol của dung môi và chất tan.

Ví dụ, gọi n_1 là số mol dung môi, n_2 là số mol chất tan, nồng độ mol phần tương ứng là:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad ; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad ; \quad N_1 + N_2 = 1 . \qquad (5.4)$$

- *Nồng độ molan*: biểu thị bằng số mol chất tan trong 1000g dung môi, ký hiệu là C_m.

Gọi m_1 là số gam dung môi, m_2 là số gam chất tan, M là khối lượng mol chất tan. Nồng độ molan sẽ là:

$$C_m = \frac{m_2 . 1000}{M.m_1} \quad \text{molan} \quad . \qquad (5.5)$$

- *Nồng độ đương lượng gam/lít*: biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan chứa trong 1 lít dung dịch, ký hiệu là C_N. Gọi m là khối lượng của chất tan, N là đương lượng gam của chất tan, V là thể tích dung dịch:

$$C_N = \frac{m}{N.V} \quad N. \tag{5.6}$$

Ví dụ : Dung dịch chứa 98g axit sunfuric trong 2 lít dung dịch. Tính nồng độ đương lượng gam của axit như sau :

- Đương lượng gam $N = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49g$

- Nồng độ định lượng $C_N = \frac{98g}{49g \cdot 2} = 1N$, ta viết : H_2SO_4. 1N

Theo định luật đương lượng các chất tác dụng với nhau theo cùng một số đương lượng gam.

Khi cho V_1 thể tích dung dịch 1 có nồng độ C_{N_1} tác dụng vừa đủ với V_2 thể tích dung dịch 2 có nồng độ là C_{N_2}. Tích số $V_1C_{N_1}$ là số đương lượng gam của chất 1. $V_2C_{N_2}$ là số đương lượng gam của chất 2. Theo định luật đương lượng :

$$V_1 \cdot C_{N_1} = V_2 \cdot C_{N_2}$$

hay

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N_2}}{C_{N_1}} \tag{5.7}$$

Vậy hai dung dịch của hai chất phản ứng với nhau theo những thể tích tỷ lệ nghịch với nồng độ đương lượng gam của chúng. Đó là hệ quả của định luật đương lượng áp dụng cho dung dịch.

Ví dụ : Tính xem cần bao nhiêu mililit dung dịch NaCl. 0,3N tác dụng hết với 150 ml dung dịch $AgNO_3$.0,16N ?

Giải :

$$V_{NaCl} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{N,AgNO_3}}{C_{N,NaCl}} = \frac{150.0,16}{0,3} = 80 \text{ ml}.$$

5.1.4. Độ tan, các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của các chất rắn, chất lỏng, chất khí

5.1.4.1. Độ tan

Quá trình hòa tan là quá trình thuận nghịch hóa học biểu thị như sau :

$$\underset{\text{(rắn, lỏng, khí)}}{\text{Chất tan}} + \text{dung môi} \rightleftharpoons \text{dung dịch} \quad ; \Delta H_{ht}$$

Quá trình thuận xảy ra do tương tác giữa các phân tử chất tan và dung môi tạo thành hợp chất sonvat phân bố đều vào toàn bộ thể tích dung dịch gọi là sự hòa tan.

Quá trình nghịch xảy ra do khi các phân tử chất tan bị sonvat hóa va chạm vào nhau tương tác với nhau làm phân hủy hợp chất sonvat tách ra ở dạng chất tan nguyên chất.

Khi đạt đến cân bằng ($\Delta G = 0$) thì dung dịch đạt đến trạng thái bão hòa. Tại đó vận tốc của quá trình hòa tan bằng vận tốc của quá trình kết tủa (chất tan là chất rắn), ngưng tụ tách lớp (chất tan là chất lỏng), thoát khí (chất tan là chất khí).

Ở trạng thái bão hòa của dung dịch, nồng độ chất tan trong dung dịch không thay đổi gọi là độ tan ký hiệu là S. Người ta quy ước độ tan S biểu thị bằng số gam chất tan trong 100g dung môi.

$S > 10$ là chất dễ tan ;

$0{,}01 < S < 1$ là chất khó tan ;

$S < 0{,}01$ là chất không tan.

Trong thiên nhiên không có chất nào thực tế không tan.

Khi hòa tan các chất rắn đôi khi tạo thành dung dịch quá bão hòa ($\Delta G > 0$). Chúng dễ dàng chuyển về trạng thái dung dịch bão hòa ở nhiệt độ đã cho ($\Delta G = 0$), vì trạng thái có $\Delta G > 0$ không bền.

Thật vậy nếu ta có dung dịch bão hòa của $Na_2S_2O_3$ ở nhiệt độ T_1, trong dung môi là nước độ hòa tan của nó là S_1. Tiến hành làm lạnh thật chậm dung dịch này đến nhiệt độ T_2 có độ hòa tan $S_2 < S_1$ sao cho lượng chất tan dư trong dung dịch là

$\Delta S_{12} = S_1 - S_2$ không kết tinh trở lại. Dung dịch thu được là dung dịch quá bão hòa.

Nguyên nhân của hiện tượng quá bão hòa là do khi làm lạnh thật chậm các mầm tinh thể khó xuất hiện do độ tan của mầm tinh thể lớn hơn độ tan của chất tan bình thường, các phân tử khó đến gần để kết hợp với nhau. Nếu lắc nhẹ hoặc có một hạt tinh thể rơi vào dung dịch thì lượng chất tan dư sẽ kết tinh lại rất nhanh. Điều đó chứng tỏ sự tạo mầm tinh thể phải tiêu tốn năng lượng.

5.1.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

a) Độ tan phụ thuộc vào bản chất của chất tan và dung môi, nhiệt độ và đối với chất khí nó còn phụ thuộc vào áp suất. Sự phụ thuộc này rất phức tạp, chưa có những lý thuyết giải thích thỏa đáng tất cả những dữ kiện thực nghiệm mà chỉ giải thích một cách định tính.

Các chất tan có cấu tạo phân tử có cực dễ tan trong dung môi có phân tử phân cực. Chẳng hạn các axit, bazơ, muối dễ tan trong nước (thực tế có nhiều bazơ, muối vẫn khó tan hoặc rất ít tan trong nước). Các chất tan mà phân tử của chúng là phân tử không cực khó tan trong dung môi có phân tử là phân cực, nhưng dễ tan trong dung môi phân tử của nó là không phân cực. Ví dụ, Br_2, I_2 dễ tan trong benzen nhưng khó tan trong nước ; các axit, bazơ khó tan trong benzen.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan các chất trong dung môi đã cho tùy thuộc vào nhiệt hòa tan của mỗi chất tan trong dung môi.

Các quá trình hòa tan có $\Delta H_{ht} > 0$ (quá trình hòa tan thu nhiệt) thì theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng khi tăng nhiệt độ (đun nóng) thì cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, độ tan của chất tan trong dung dịch tăng lên. Ngược lại các chất có quá trình hòa tan trong dung môi đã cho có $\Delta H_{ht} < 0$ (quá trình hòa tan tỏa nhiệt). Theo nguyên lý chuyển

dịch cân bằng khi tăng nhiệt độ, cân bằng hòa tan chuyển dịch theo chiều thu nhiệt (chiều $\Delta H > 0$) độ tan giảm đi.

Chúng ta cũng có thể dùng phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff để giải thích :

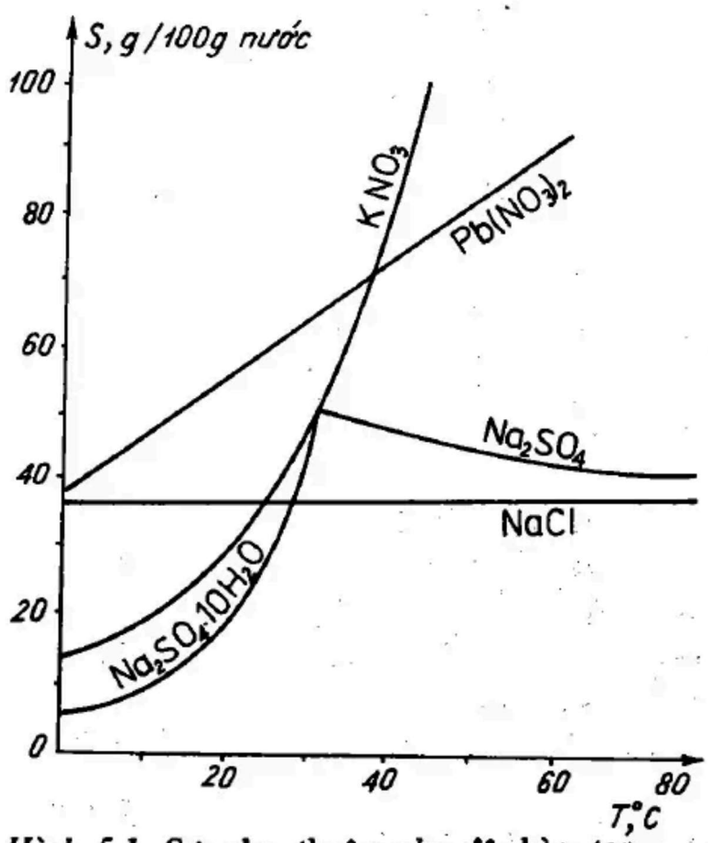
$$d\ln K_p = \frac{\Delta H_{ht}\, dT}{RT^2}$$

$K_p = K_c$ vì $\Delta n = 0$.

$\Delta H_{ht} > 0$ (quá trình hòa tan hấp thụ nhiệt). T tăng do $d\ln K_p > 0$ nên K_p đồng biến với T, K_p tăng dẫn đến độ tan tăng vì $K_p = S$.

Đa số các chất rắn và chất lỏng có $\Delta H_{ht} > 0$ nên khi tăng nhiệt độ thì độ hòa tan tăng.

$\Delta H_{ht} < 0$ (quá trình hòa tan tỏa nhiệt). $d\ln K_p < 0$ do đó K_p nghịch biến với T. Nghĩa là T tăng thì K_p giảm, độ tan giảm. Các chất khí hòa tan nằm trong trường hợp này.



Hình 5.1. Sự phụ thuộc của độ hòa tan một số chất vào nhiệt độ

c) Các chất rắn khi hòa tan trong dung môi nước có độ tan phụ thuộc vào nhiệt độ rất khác nhau. Hình 5.1 là đồ thị biểu diễn quan hệ giữa độ tan của một số chất theo nhiệt độ. Trục tung biểu thị độ tan tính theo số gam trong một 100g nước. Trục hoành là nhiệt độ, tính theo ^oC.

Muối $Pb(NO_3)_2$ và KNO_3 có độ hòa tan tăng nhanh theo sự tăng của nhiệt độ.

Muối NaCl có độ hòa tan ít phụ thuộc vào nhiệt độ, muối Na_2SO_4 có độ tan tăng trong khoảng nhiệt độ từ 0^oC đến 32^oC. Từ nhiệt độ $T > 32^oC$ thì độ tan của Na_2SO_4 giảm. Sở dĩ như vậy là vì ở nhiệt độ thấp hơn 32^oC là sự hòa tan của $Na_2SO_4.10H_2O$ có $\Delta H_{ht} > 0$. Còn từ 32^oC trở lên là quá trình hòa tan của Na_2SO_4 khan có $\Delta H_{ht} < 0$.

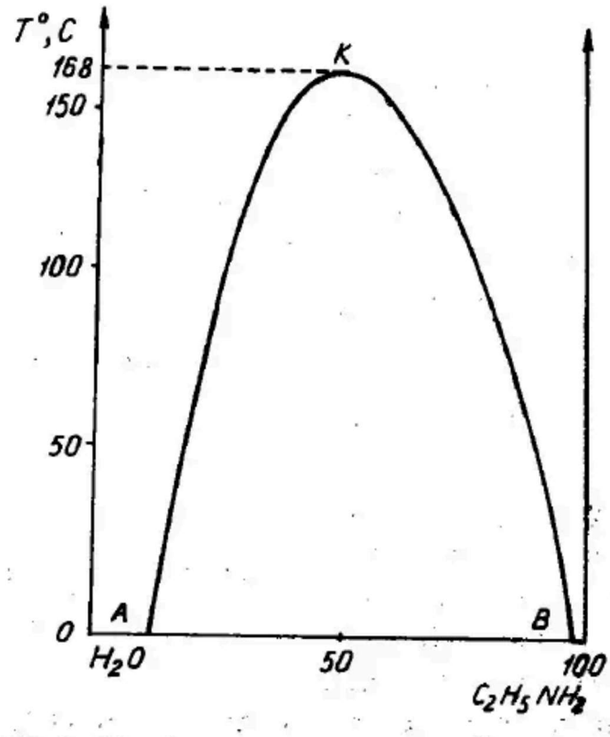
d) Các chất lỏng khi trộn lẫn với nhau sẽ xảy ra một trong ba trường hợp sau :

- Một số chất lỏng khi trộn lẫn với nhau hòa tan trong nhau theo mọi tỷ lệ như rượu và nước, axit sunfuric và nước;
- Một số chất lỏng hòa tan một phần trong nhau như anilin và nước, phenol và nước ;
- Một số chất không tan trong nhau khi trộn lẫn như nước và thủy ngân, nước và benzen.

Trong trường hợp hai chất lỏng hòa tan hữu hạn trong nhau. Ví dụ như hệ nước và anilin.

Khi trộn lẫn anilin với nước nhận thấy hệ phân thành hai lớp, lớp trên là anilin hòa tan trong nước, lớp dưới là nước hòa tan trong anilin.

Hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan tương hỗ $\Delta H > 0$, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng lên.



Hình 5.2. Sự hòa tan tương hỗ của hai chất lỏng

Sự phụ thuộc của độ tan vào nhiệt độ biểu thị trong hình 5.2.

Trục tung là nhiệt độ. Trục hoành biểu thị thành phần dung dịch. Nhánh *AK* biểu thị độ tan của anilin trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhánh *BK* biểu thị sự phụ thuộc của độ tan của nước trong anilin vào nhiệt độ. Đến 168°C, độ tan của anilin trong nước và nước trong anilin gặp nhau tại *K*. Từ đó trở đi nước và anilin hòa tan trong nhau theo bất kỳ tỷ lệ nào. Nhiệt độ biểu thị ở điểm *K* là nhiệt độ tới hạn. Đường phân lớp biến mất.

Những hệ hai chất lỏng hòa tan tương hỗ có $\Delta H_{ht} < 0$ thì có tới hạn dưới.

e) Các chất khí hòa tan trong dung môi lỏng đều tỏa nhiệt vì $\Delta H_{ht} < 0$. Khi tăng nhiệt độ thì cân bằng hòa tan chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, nên độ tan của các khí giảm theo sự tăng nhiệt độ.

– Độ tan chất khí trong dung môi lỏng còn phụ thuộc vào áp suất. Sự phụ thuộc này giống như ảnh hưởng của áp suất đến sự chuyển dịch cân bằng của phản ứng hóa học thuận nghịch có mặt của chất khí tham gia hay tạo thành sau phản ứng.

Quá trình hòa tan chất khí biểu thị :

$$\text{Chất khí} \rightleftharpoons \text{dung dịch lỏng.}$$

Δn của số phân tử khí sau phản ứng và trước phản ứng bằng : $0 - 1 = -1$.

Theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng khi tăng áp suất thì cân bằng chuyển dịch theo chiều tạo thành ít phân tử khí hơn (áp suất của hệ giảm đi) để chống lại sự tăng áp suất của khí hòa tan trên bề mặt dung dịch, tức là theo chiều làm tăng độ tan của chất khí.

Vậy độ tan của chất khí trong dung môi lỏng nói chung, trong nước nói riêng tăng tỷ lệ với áp suất của chất khí hòa tan trên bề mặt dung dịch. Đó là định luật Henry (năm 1803) được biểu thị bằng công thức :

$$S = kp \quad , \tag{5.8}$$

p – áp suất của khí hòa tan ;

k – hệ số tỷ lệ đặc trưng cho độ tan của khí khi $p = 1$;

S – độ tan của chất khí biểu thị bằng nồng độ mol phần.

Với p = 1 mmHg, ở 25°C một số chất khí có độ tan trong nước như sau :

Chất khí :	H_2	O_2	N_2	CO_2
$S = K_N$:	$0{,}187.10^{-7}$	$0{,}303.10^{-7}$	$0{,}1: 2.10^{-7}$	$0{,}8.10^{-6}$

Về mặt nhiệt động cũng có thể dùng công thức liên hệ giữa K_N và áp suất :

$$K_N = K_p p^{-\Delta n},$$

K_p – hằng số không phụ thuộc vào áp suất.

Trong trường hợp hòa tan chất khí trong dung môi lỏng $\Delta n = -1$. Theo công thức trên p tăng thì K_N tăng, tức là cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, độ hòa tan của chất khí tăng.

5.2. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH KHÔNG ĐIỆN LY

Vào những năm tám mươi của thế kỷ XIX Raoult, Van't Hoff, Arrhenius đã thiết lập những định luật quan trọng liên hệ giữa nồng độ của chất tan trong dung dịch với các tính chất của dung dịch như áp suất thẩm thấu, áp suất hơi bão hòa, nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

Định luật Raoult, Van't Hoff là định luật dùng cho dung dịch lý tưởng, đó là những dung dịch rất loãng của chất tan không bay hơi, không điện ly (nồng độ mol phần của chất tan N < 0,005). Về lý thuyết, dung dịch lý tưởng là dung dịch mà các phân tử chất tan và dung môi có lực tác dụng tương hỗ như nhau và thể tích của dung dịch bằng tổng thể tích của chất tan nguyên chất và dung môi nguyên chất trước khi tạo thành dung dịch.

5.2.1. Áp suất hơi bão hòa trên dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi

Chúng ta đều biết rằng khi chuyển pha lỏng của chất nguyên chất thành pha hơi của nó là quá trình hấp thụ nhiệt $\Delta H_h > 0$ và tăng thể tích nên $\Delta S_h > 0$.

Quá trình bay hơi thường tự diễn biến khi $\Delta G_h = \Delta H_h - T\Delta S_h < 0$ khi đó yếu tố ΔS_h chiếm ưu thế $-T\Delta S_h > \Delta H_h$ nhiệt độ càng cao càng thuận lợi cho sự bay hơi.

Quá trình bay hơi của chất lỏng đạt tới cân bằng ở nhiệt độ xác định :

$$\text{Lỏng} \rightleftharpoons \text{hơi} \; ; \; \Delta H_h > 0 \; .$$

Quá trình thuận là quá trình bay hơi, quá trình nghịch là quá trình ngưng tụ. Về mặt động học, cân bằng thiết lập khi vận tốc bay hơi bằng vận tốc ngưng tụ. Lượng hơi nằm cân bằng với pha lỏng là hơi bão hòa. Áp suất do hơi bão hòa gây nên là áp suất hơi bão hòa ký hiệu là p^o. Hằng số cân bằng $K_p = p^o$.

Đối với nước nguyên chất, áp suất hơi bão hòa ở nhiệt độ khác nhau cho trong bảng 5.1.

Bảng 5.1

T,°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$P^o_{H_2O}$, mmHg	4,6	9,2	17,5	32,8	55,4	93,7	149		355		760

Khi thêm một chất thứ hai vào chất lỏng nguyên chất với một hàm lượng rất nhỏ ta thu được dung dịch lý tưởng. Dung môi là cấu tử 1, chất tan là cấu tử 2. Áp suất riêng phần của cấu tử 1 là p_1, còn áp suất riêng phần của cấu tử 2 là p_2. Khi đó áp suất riêng phần của mỗi cấu tử tỷ lệ với nồng độ mol phần của từng cấu tử trong dung dịch

$$p_1 = N_1 \, p^o{}_1 \; ; \; p_2 = N_2 \, p^o{}_2$$

$$N_1 + N_2 = 1,$$

$p^o{}_1$, $p^o{}_2$ - áp suất hơi bão hòa của cấu tử 1 và 2 nguyên chất ở cùng nhiệt độ với dung dịch.

Với dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi không điện ly thì áp suất hơi bão hòa trên mặt dung dịch là áp suất do hơi bão hòa của dung môi gây nên. Bởi vậy :

$$p_1 = p_{dd} = N_1 p^o_1$$
$$N_1 = 1 - N_2$$
$$p_{dd} = (1 - N_2) p^o_1 = p^o_1 - N_2 p^o_1$$
$$p^o_1 - p_{dd} = N_2 p^o_1$$
$$\frac{p^o_1 - p_{dd}}{p^o_1} = N_2 = \frac{\Delta p}{p^o_1} \qquad (5.9)$$

$\frac{p^o_1 - p_{dd}}{p^1_o} = \frac{\Delta p}{p^o_1}$ là độ giảm áp suất hơi tương đối của dung dịch chứa chất tan không bay hơi so với dung môi nguyên chất. Công thức (5.9) là biểu thức toán học của định luật Raoult I, được phát biểu như sau :

Độ giảm áp suất hơi tương đối của dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi, không phân ly bằng nồng độ mol phần của chất tan.

Về mặt nhiệt động học định luật Raoult I có thể thiết lập như sau.

Khi thiết lập cân bằng giữa dung dịch lỏng với hơi dung môi :

$$\mu_{1,l} = \mu_{1,h}$$
$$\mu^o_{1,l} + RT\ln N_1 = \mu^o_{1,h} + RT\ln p_1$$
$$\ln \frac{p_1}{N_1} = \frac{\mu^o_{1,l} - \mu^o_{1,h}}{RT} = \text{hằng số}$$

Do đó $\frac{p_1}{N_1} = K$; K là hằng số

$$p_1 = K N_1$$

Khi $N_1 = 1$ thì $K = p^o_1$. Nên $p_1 = p_{dd} = N_1 p^o_1$.

5.2.2. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi không điện ly

Các chất nguyên chất được đặc trưng bởi nhiệt độ chuyển pha xác định nghiêm ngặt (nhiệt độ kết tinh hay nhiệt độ nóng

chảy, nhiệt độ sôi. Ví dụ, nước sôi ở nhiệt độ 100°C và đông đặc ở 0°C ở áp suất 760 mmHg.

Các dung dịch khác với chất lỏng nguyên chất, do sự có mặt của chất hòa tan không bay hơi, áp suất hơi của dung dịch sẽ thấp hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ. Bởi vậy ở nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất, áp suất hơi của dung dịch thấp hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất nên chưa bằng áp suất khí quyển, vì thế dung dịch chưa sôi. Muốn cho dung dịch sôi thì phải cấp năng lượng cho dung dịch để đạt được $p_{dd} = p_{kq}$. Như thế dung dịch sẽ sôi ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất.

Tương tự ở nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất khi $p_l^o = p_r^o$.

Nhưng ở nhiệt độ này, dung dịch chưa đông đặc vì $p_{l,dd} < p_r^o$. Muốn dung dịch đông đặc thì phải giảm nhiệt độ để $p_{l,dd} = p_r^o$. Như vậy dung dịch đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn dung môi nguyên chất. Thật vậy, theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng, ví dụ, ta có cân bằng nước và nước đá ở 0°C :

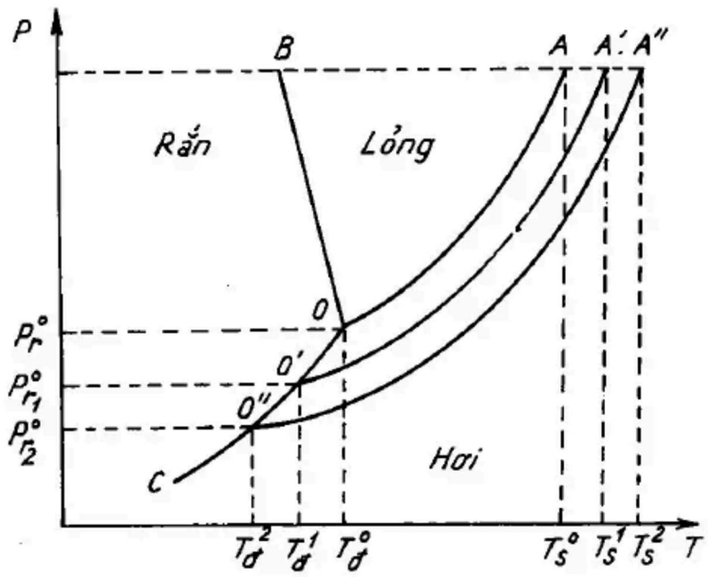
$$H_2O \text{ (lỏng)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (rắn)}$$

Nếu thêm vào một lượng nhỏ chất tan vào đó thì nồng độ của nước trong pha lỏng giảm dần đến $p_{l,dd} < p_r$, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm tăng nồng độ của nước, tức là nước đá sẽ chảy ra và pha rắn sẽ dần dần biến mất. Muốn thiết lập được cân bằng mới giữa dung dịch và nước đá thì phải giảm nhiệt độ. Dung dịch đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn dung môi nguyên chất. Đối với dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi không điện ly, nhiệt độ đông đặc của dung dịch là nhiệt độ tại đó tinh thể dung môi tách ra đầu tiên, nhiệt độ sôi của dung dịch là nhiệt độ phân tử dung môi trong dung dịch bay hơi đầu tiên sôi. Trong quá trình sôi của dung dịch và đông đặc của dung dịch, dung môi bay hơi hoặc kết tinh liên tục, do đó nồng độ chất hòa tan tăng lên, kết quả áp suất hơi của dung môi trên dung dịch giảm liên tục. Muốn duy trì sự sôi hoặc đông đặc thì

phải cấp năng lượng hoặc làm lạnh liên tục, dẫn đến nhiệt độ sôi của dung dịch tăng liên tục, còn nhiệt độ đông đặc của dung dịch giảm liên tục. Như vậy nhiệt độ sôi và đông đặc của dung dịch là một khoảng nhiệt độ xác định nào đó.

Chỉ đến khi dung dịch đạt tới trạng thái bão hòa. Khi nồng độ của chất tan trong dung dịch không thay đổi thì nhiệt độ sôi của dung dịch không thay đổi và nhiệt độ đông đặc cũng không thay đổi nữa. Nhiệt độ đông đặc này gọi là nhiệt độ ơtecti, toàn bộ dung dịch sẽ đông đặc thành một khối gọi là khối ơtecti, nồng độ dung dịch ở nhiệt độ ơtecti là nồng độ ơtecti.

Để thấy một cách trực quan mối quan hệ giữa áp suất hơi và nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất và dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi không điện ly ta xét giản đồ trạng thái $p - T$ của nước nguyên chất và dung dịch chất tan không bay hơi trong nước làm ví dụ điển hình. Trên giản đồ, trục tung biểu thị áp suất hơi, trục hoành biểu thị nhiệt độ (hình 5.3).



Hình 5.3. Sự phụ thuộc của áp suất hơi của dung dịch vào nhiệt độ

Giản đồ gồm các đường cong *OA*, *OB*, *OC* là những đường cong cân bằng giữa pha lỏng và pha hơi, pha rắn và pha lỏng, pha rắn và pha hơi của nước nguyên chất. Đường cong *O'A'* là đường cong cân bằng giữa pha lỏng dung dịch *1* với pha hơi. Đường *O A''* là đường cong cân bằng giữa pha lỏng dung dịch *2* với pha hơi. Các đường cong này đều nằm dưới đường cong *OA*, vì ở cùng nhiệt độ thì áp suất hơi của dung dịch thấp hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất.

Ở điểm A có p^{o}_{l} = 760 mmHg dung môi sôi ở T^{o}_{s}, nhưng ở nhiệt độ này $p_{2,dd} < p_{1,dd} < 760$ mmHg, dung dịch *1* và dung dịch *2* đều chưa sôi. Chỉ đến nhiệt độ T^{2}_{s} có $p_{2,dd}$ = 760 mmHg và T^{1}_{s} có $p_{1,dd}$ = 760 mmHg thì dung dịch 2 và dung dịch 1 mới sôi.

Ở điểm O giao của OA và OC, tại đó $p^{o}_{l} = p^{o}_{r}$, dung môi bắt đầu đông đặc tại nhiệt độ $T^{o}_{đ}$. Nhưng ở nhiệt độ này $p_{2,dd} < p_{1,dd} < p^{o}_{r1}$ nên các dung dịch *1* và *2* chưa đông đặc. Chỉ khi đường $O'A'$ và $O''A''$ giao với đường cong OC tại O' và O'', tức là $p_{1,dd} = p^{o}_{r1}$; $p_{2,dd} = p^{o}_{r2}$ thì dung dịch *1* và *2* mới đông đặc. Ở $T^{1}_{đ}$ và $T^{2}_{đ}$.

Gọi $\Delta t_s = T_{s,dd} - T^{o}_{s}$; $\Delta t_đ = T^{o}_{đ} - T_{đ,dd}$.

Khi nghiên cứu quan hệ giữa Δt_s (độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất) và $\Delta t_đ$ (độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất) của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi, không điện ly, Raoult đã thiết lập định luật thứ II của ông biểu thị bằng các công thức sau :

$$\Delta t_s = k_s.C_m = k_s\frac{m_2}{M_2} \qquad (5.10)$$

$$\Delta t_đ = k_đ.C_m = k_đ\frac{m_2}{M_2}\ , \qquad (5.11)$$

C_m – nồng độ molan của chất tan ;

m_2 – số gam chất tan trong 1000 g dung môi ;

M_2 – khối lượng mol của chất tan.

Khi C_m = 1 thì $\Delta t_s = k_s$, $\Delta t_đ = k_đ$; k_s, $k_đ$ – hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông; các hằng số này chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi. Bằng con đường nhiệt động k_s, $k_đ$ được xác định theo công thức sau:

$$k = \frac{RT^{2}_{cp,dm}}{1000}.\frac{M_1}{\Delta H_{cp}}\ , \qquad (5.12)$$

ở đây M_1 – khối lượng mol của dung môi ;

$T_{cp.dm}$ – nhiệt độ chuyển pha của dung môi nguyên chất;

ΔH_{cp} – nhiệt chuyển pha của dung môi ;

R – hằng số khí lý tưởng.

Hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông của một số dung môi cho trong bảng 5.2.

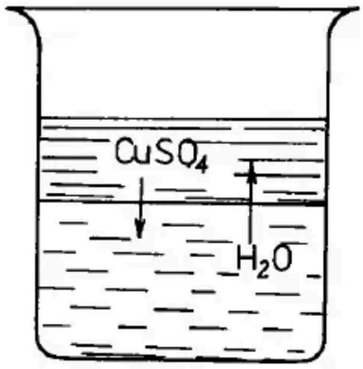
Bảng 5.2

Chất dung môi	Nước	Benzen	Anilin	Axit axetic
k_s	0,52	2,64	3,69	3,10
k_d	1,86	5,10	5,87	3,90

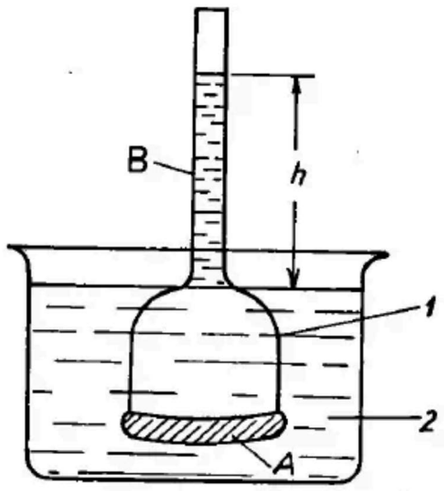
5.2.3. Áp suất thẩm thấu

Các phân tử không ngừng chuyển động. Bởi vậy các phân tử chất khí chứa trong một không gian có khuynh hướng chiếm toàn bộ không gian chứa chúng, chuyển động này gọi là sự khuếch tán. Các phân tử chất tan trong một thể tích dung môi cũng có tính chất khuếch tán để chiếm toàn bộ thể tích dung dịch tiến tới sự san bằng nồng độ của các cấu tử (chất tan và dung môi) ở trong mọi phần của hệ.

Ví dụ, trong một cốc chứa sẵn một lớp nước nguyên chất, ta thêm từ từ vào đó một lượng dung dịch $CuSO_4$ sao cho ban đầu lớp nước bên dưới và lớp dung dịch $CuSO_4$ không trộn lẫn vào nhau. Khi quan sát thí nghiệm thấy rằng : các phân tử $CuSO_4$ khuếch tán dần vào lớp nước và các phân tử nước cũng từ từ khuếch tán vào lớp dung dịch $CuSO_4$. Cuối cùng dung dịch mất dần ranh giới và trở nên hoàn toàn đồng nhất. Hiện tượng các phân tử chất tan khuếch tán vào dung môi và các phân tử dung môi khuếch tán vào dung dịch gọi là sự khuếch tán hai chiều (hình 5.4).



Hình 5.4. Sự khuếch tán hai chiều



Hình 5.5: 1 – bình thẩm thấu có dung dịch đường ; 2– chậu nước

Hiện tượng khuếch tán một chiều của các phân tử dung môi vào dung dịch qua màng bán thấm gọi là sự thẩm thấu. Màng bán thẩm thấu chỉ cho dung môi đi qua.

Thực hiện thí nghiệm mô tả trong hình 5.5. Nó gồm một bình thủy tinh *B* có dạng như hình vẽ, đáy làm bằng màng bán thấm *A*, bên trong chứa dung dịch nước đường sacaroza loãng. Đặt bình trong một chậu nước nguyên chất sao cho mức dung dịch trong bình bằng mức nước trong chậu. Các phân tử dung môi trong chậu nước có nồng độ của nước cao hơn nồng độ của nước trong dung dịch, nghĩa là thế hóa của nước nguyên chất cao hơn thế hóa của nước trong dung dịch nên chúng khuếch tán từ chậu nước vào dung dịch qua màng bán thấm.

Hiện tượng khuếch tán của các phân tử dung môi qua màng bán thấm vào dung dịch gọi là sự thẩm thấu.

Do sự thẩm thấu làm cho mức dung dịch trong bình dâng lên cao so với mức nước trong chậu khi đó thành áp suất thủy tĩnh ngăn cản sự khuếch tán của các phân tử dung môi qua màng bán thấm vào dung dịch. Bởi vậy khi mức dung dịch trong bình dâng lên đến chiều cao *h* thì sự thẩm thấu dừng lại. Áp

suất thủy tĩnh bằng sự chênh lệch mức nước h giữa dung dịch và dung môi nước trong chậu, chính bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng.

Năm 1887 Ffeffer đã thiết lập sự phụ thuộc của áp suất thẩm thấu vào nồng độ chất tan không phân ly và nhiệt độ tuyệt đối, ông đã kết luận như :

- Dung dịch loãng của chất tan không bay hơi, không phân ly, ở nhiệt độ xác định, có áp suất thẩm thấu của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ mol/l (giống định luật Boyle - Mariotte) ;

- Ở nồng độ xác định của chất tan, áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi không phân ly tỷ lệ với nhiệt độ tuyệt đối (giống định luật Gay - Lussac).

- Các dung dịch loãng chứa chất tan khác nhau có cùng nồng độ chất tan và ở cùng nhiệt độ tuyệt đối đều có áp suất thẩm thấu bằng nhau (giống định luật Avogadro).

Như vậy áp suất thẩm thấu của các dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi, không phân ly hoàn toàn theo các định luật của khí lý tưởng.

Xuất phát từ những kết luận của Ffeffer, Van 't Hoff đã phát biểu định luật của ông về áp suất thẩm thấu như sau.

Áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi, không phân ly về trị số bằng áp suất của khí lý tưởng khi chất tan trong dung dịch có cùng nồng độ mol/l như khí lý tưởng ở cùng một nhiệt độ.

Gọi π là áp suất thẩm thấu, công thức toán học của định luật Van't Hoff biểu thị như sau :

$$\pi = CRT, \qquad (5.13)$$

C - nồng độ mol/l ;
R - hằng số khí lý tưởng ;
T - nhiệt độ tuyệt đối.

Đặt $n = \frac{m}{M}$, trong đó m - số gam chất tan ; M - khối lượng mol phân tử chất tan, thì công thức tính áp suất thẩm thấu viết như sau :

$$\pi = \frac{m}{M.V}RT \quad , \tag{5.14}$$

V – thể tích dung dịch, lít.

Cần lưu ý rằng áp suất thẩm thấu có bản chất khác với áp suất chất khí. Áp suất thẩm thấu xuất hiện là do sự chênh lệch nồng độ dung môi, tức là chênh lệch thế hóa dung môi ở dung môi nguyên chất và ở dung dịch của nó tiếp xúc qua màng bán thấm gây nên, còn áp suất khí gây ra khỏi sự va chạm giữa các phân tử khí với nhau và với thành bình gây nên.

Các công thức toán học của các định luật Raoult I, II và định luật Van't Hoff áp dụng khá chính xác với dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi không điện ly để xác định phân tử gam của chất hòa tan. Nếu dung dịch đặc có nồng độ lớn hơn 10^{-2} mol/lit thì kết quả sẽ bị sai lệch rõ rệt so với thực nghiệm. Dung dịch trong những trường hợp này là dung dịch không lý tưởng.

Để áp dụng được các định luật của dung dịch loãng (lý tưởng) cho các dung dịch không lý tưởng người ta đưa vào khái niệm hoạt độ a và hệ số hoạt độ γ.

Hoạt độ a của chất không điện ly bằng tích của hệ số hoạt độ với nồng độ của nó :

$$a_i = \gamma_i C_i \tag{5.15}$$

$\gamma_i = 1$ thì dung dịch là lý tưởng.

$\gamma_i > 1$ dung dịch thực có sai lệch dương.

$\gamma_i < 1$ dung dịch thực có sai lệch âm.

Khi đó định luật Raoult I có dạng

$$\frac{\Delta p}{p^o} = \gamma N_{ct} \quad .$$

Định luật Van't Hoff về áp suất thẩm thấu sẽ viết như sau :

$$\pi = \gamma CRT.$$

Thế hóa của dung dịch thực tính theo công thức

$$\mu_i = \mu^o_i + RT\ln a_i = \mu^o_i + RT\ln\gamma_i N_i$$

Đối với dung môi khi γ tiến dần tới 1 thì N_{dm} dần tới 1.

Đối với chất tan khi γ tiến dần tới 1 thì N_{ct} tiến dần tới 0, tức là dung dịch tiến dần tới vô cùng loãng.

5.3. DUNG DỊCH ĐIỆN LY

Các chất được phân chia thành chất không điện ly (chất không phân ly) và chất điện ly (chất phân ly), sự phân biệt này dựa trên cơ sở dung dịch của các chất có tính dẫn điện hay không.

Bằng thực nghệm người ta đã khẳng định các dung dịch của các axit, bazơ, muối trong nước có tính dẫn điện, những chất này gọi là chất điện ly.

5.3.1. Tính chất bất thường của dung dịch điện ly

Dung dịch loãng của các chất điện ly có tính chất đặc biệt là các giá trị thực nghiệm về áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi, độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông bị sai lệch rất lớn khỏi các kết quả tính theo các định luật Van't Hoff, Raoult.

Ví dụ : Dung dịch chứa 0,2 mol KCl trong 1000 g nước đông đặc ở – 0,673°C. Kết quả tính theo định luật Raoult II là – 0,372°C. Như thế giá trị thực nghiệm đo được lớn hơn gần hai lần so với kết quả tính toán.

Để áp dụng được các định luật Van't Hoff, Raoult cho các dung dịch điện ly, Van't Hoff đã đưa ra hệ số điều chỉnh i.

Gọi π', $\Delta p'$, $\Delta t'$ là các giá trị thực nghiệm thu được từ kết quả đo áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi, độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông của các dung dịch điện ly. π, Δp, ΔT là kết quả tính toán của áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi, độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông theo các định luật Van't Hoff, Raoult thì i được tính như sau :

$$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta t'}{\Delta t} \qquad (5.16)$$

$$\pi' = i\pi = iCRT \; ; \; \Delta p' = i\Delta p = iN_2 p_1^o$$

$$\Delta t' = i\Delta t = ikC_m.$$

Trong ví dụ trên $i = \frac{\Delta t'_đ}{\Delta t_đ} \approx \frac{0,673}{0,372} \approx 1,81.$

Tính chất đặc biệt của dung dịch điện ly được nhà bác học Thụy Điển là Arrhenius 1887 đã giải thích bằng thuyết điện ly của ông.

5.3.2. Thuyết điện ly

Theo Arrhenius khi hòa tan trong dung môi nói chung, trong nước nói riêng, mỗi phân tử của chất điện ly được phân ly thành hai, ba, bốn,... ion tích điện ngược dấu, ion tích điện dương gọi là ión dương hay cation, ion tích điện âm gọi là ion âm hay anion.

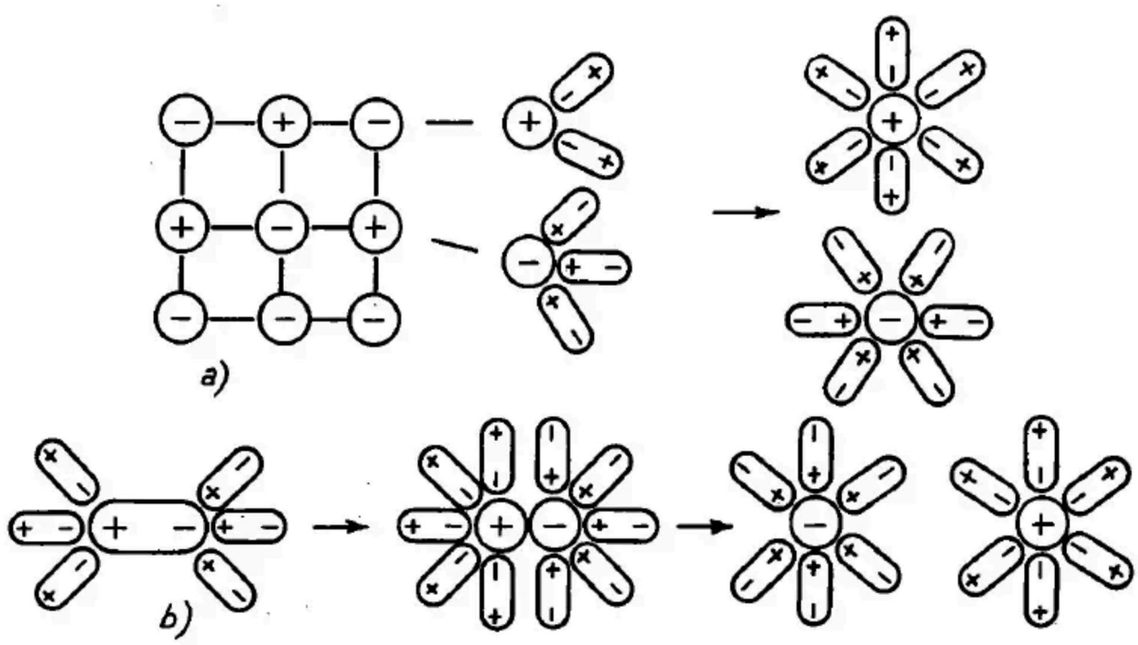
Quá trình phân tử bị phân ly thành ion gọi là sự điện ly, nó được biểu thị bằng phương trình điện ly

Ví dụ :

$$HCl = H^+ + Cl^-,$$
$$NaOH = Na^+ + OH^-,$$
$$K_2SO_4 = 2K^+ + SO_4^{2-}.$$

Nguyên nhân gây ra sự điện ly theo nhà bác học Nga Kablukov là do tác dụng tương hỗ giữa các phân tử nước phân cực với các ion trên bề mặt các tinh thể hoặc với các phân tử chất điện ly hòa tan làm đứt liên kết giữa các ion hoặc làm đứt liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử chất điện ly thành các ion hydrat và lôi kéo vào dung dịch.

Quá trình điện ly của các chất kết tinh và các phân tử chất điện ly xảy ra theo sơ đồ ở hình 5.6 .



Hình 5.6: a – sự điện ly của tinh thể ion ;
b – sự điện ly của phân tử chất điện ly

5.3.3. Độ điện ly, chất điện ly mạnh, chất điện ly yếu

5.3.3.1. Độ điện ly

Khả năng điện ly của mỗi chất phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly và bản chất của dung môi.

Để đánh giá khả năng điện ly của mỗi chất người ta đưa ra khái niệm độ điện ly.

Độ điện ly α là đại lượng biểu thị bằng tỷ số giữa số phân tử bị phân ly trên số phân tử hòa tan hay bằng nồng độ mol/l phân tử bị phân ly trên nồng độ mol/l chất điện ly hòa tan :

$$\alpha = \frac{n}{n_o} = \frac{c}{c_o} , \qquad (5.17)$$

trong đó n – số mol phân tử bị phân ly,

n_o – số mol phân tử hòa tan ;

C – nồng độ phân tử bị phân ly, mol/l,

C_o – nồng độ ban đầu của chất điện ly hòa tan, mol/l.

5.3.3.2. Chất điện ly mạnh và chất điện ly yếu

Chất điện ly khi hòa tan trong dung môi có $\alpha = 1$ là chất điện ly mạnh, phân ly hoàn toàn thành ion trong dung dịch. Chất điện ly mà trong dung dịch có $\alpha << 1$ là chất điện ly yếu, đó là chất chỉ phân ly một phần thành ion trong dung dịch.

Quá trình điện ly của chất điện ly mạnh biểu thị bằng phản ứng bất thuận nghịch, ví dụ :

$$Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}.$$

Quá trình điện ly của chất điện ly yếu biểu thị bằng phản ứng thuận nghịch, ví dụ :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

Trong dung dịch nước các axit mạnh, bazơ mạnh, các muối tan là các chất điện ly mạnh ; các bazơ yếu, các axit yếu là những chất điện ly yếu.

Để đo độ điện ly của các chất người ta thường dùng phương pháp đo độ dẫn điện đương lượng của các dung dịch điện ly.

Độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của dung dịch chứa một đương lượng gam chất điện ly chứa trong thể tích V của dung dịch đặt giữa hai điện cực cách nhau 1 cm, nó được ký hiệu là λ_v.

Dung dịch điện ly ở độ loãng vô cùng thì $\lambda\infty$ là hằng số. Độ điện ly α là tỷ số giữa độ dẫn điện λ_v và độ dẫn điện $\lambda\infty$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad . \qquad (5.18)$$

Vì $\lambda_v < \lambda\infty$ nên $\alpha < 1$.

Độ điện ly α chỉ bằng 1 khi dung dịch vô cùng loãng tức là λ_v tiến tới λ_∞.

Đối với chất điện ly mạnh trong dung dịch nó phân ly hoàn toàn thành ion nghĩa là $\alpha = 1$. Nhưng độ điện ly α đo bằng thực nghiệm cho kết quả nhỏ hơn 1. Giá trị thực nghiệm về độ điện ly α của dung dịch chất điện ly mạnh gọi là độ điện ly biểu kiến (α_{bk}). Ví dụ, ở 18°C, độ điện ly α_{bk} của dung dịch KCl với các nồng độ khác nhau :

C, mol/l	0,01 M	0,1 M	1M	2 M
α_{bk} %	94,2	86,2	75,6	71,2

Theo thuyết Debye – Hückel, trong dung dịch chất điện ly mạnh nồng độ các ion rất lớn. Ví dụ, dung dịch KCl 1M có 2 mol K^+ và Cl^- trong một lít, nghĩa là có $2.6,02.10^{23}$ ion. Như vậy khoảng cách giữa các ion tích điện trái dấu rất ngắn. Bởi vậy các ion hydrat tích điện ngược dấu hút nhau tạo thành khí quyển ion, mỗi ion được bao quanh bằng lớp ion tích điện ngược dấu làm hạn chế khả năng hoạt động của các ion, do đó khi xác định độ điện ly α bằng phương pháp đo độ dẫn cho kết quả $\alpha_{bk} < 1$. Chỉ khi dung dịch vô cùng loãng, khoảng cách giữa các ion tích điện ngược dấu rất lớn, lực tương tác giữa các ion trở lên rất yếu thì $\alpha_{bk} = 1$.

Đặc trưng cho lực tương tác giữa các ion tích điện ngược dấu trong dung dịch điện ly là đại lượng vật lý gọi là lực ion ký hiệu là I được tính theo công thức :

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i Z^2_i \quad , \tag{5.19}$$

trong đó C_i – nồng độ của ion i, mol/l ;

Z_i – điện tích của mỗi ion i.

Trong trường hợp chung tác dụng tương hỗ giữa các ion trong dung dịch điện ly không dẫn đến hình thành liên kết ion.

Đặc trưng cho khả năng hoạt động của các ion trong dung dịch điện ly người ta đưa vào đại lượng hoạt độ ký hiệu là a. Hoạt độ a là nồng độ ion hoạt động. Để hiểu được ý nghĩa của hoạt độ trước hết xuất phát từ dung dịch vô cùng loãng, lực tương tác giữa các ion triệt tiêu, dung dịch như vậy là dung dịch lý tưởng, hoạt độ của dung dịch này bằng nồng độ của ion, tức là $a = c$. Ở dung dịch không loãng $a < c$. Quan hệ giữa hoạt độ và nồng độ có thể biểu thị bằng công thức :

$$a = \gamma C \ , \tag{5.20}$$

γ – hệ số hoạt độ, $0 < \gamma \leqslant 1$.

Khi dung dịch vô cùng loãng $\gamma = 1$ và $a = c$. Khi dung dịch có nồng độ > 0,01 mol/l thì $\gamma < 1$ và $a < c$.

giữa hệ số hoạt độ và lực ion có quan hệ hàm số như sau :

$$\lg\gamma_i = -0{,}509 Z_i^2 \sqrt{I} \quad , \tag{5.21}$$

γ_i - hệ số hoạt độ của ion i ;

Z_i - điện tích ion ;

I - lực ion.

Hệ số hoạt độ của ion có điện tích khác nhau phụ thuộc vào lực ion cho trong bảng 5.3.

Bảng 5.3

Lực ion I	Hệ số hoạt độ ion		
	1±	2±	3±
0,0001	0,99	0,95	0,09
0,001	0,96	0,86	0,73
0,01	0,89	0,63	0,39
0,1	0,78	0,33	0,08

5.3.4. Giải thích tính chất của dung dịch điện ly

Xuất phát từ thuyết điện ly, Arrhenius đã giải thích tính chất đặc biệt của các dung dịch điện ly như sau : Khi các chất điện ly hòa tan vào dung môi, mỗi phân tử chất điện ly phân ly thành 2, 3, 4 ion cho nên nồng độ mol/l hạt chất tan điện ly trong dung dịch thực tế lớn hơn nồng độ mol/l của phân tử chất hòa tan điện ly i lần, do đó các giá trị thực nghiệm của dung dịch điện ly về áp suất thẩm thấu π', độ giảm áp suất hơi $\Delta p'$, độ tăng điểm sôi và độ hạ điểm đông $\Delta t'$ lớn hơn các giá trị tương ứng tính theo các định luật Van't Hoff, Raoult π, Δp, Δt là i lần.

Thật vậy nếu chất điện ly hòa tan trong dung môi nước, mỗi phân tử của nó phân ly thành q ion, gọi số mol phân tử chất

hòa tan điện ly là n_o, độ điện ly là α, thì số mol phân tử bị phân ly là αn_o, số mol phân tử không bị phân ly là $n_o - \alpha n_o$, số ion có trong V lít dung dịch là $\alpha n_o q$, nồng độ mol/l chất tan là $C_o = \frac{n_o}{V}$, nồng độ hạt chất tan là :

$$C' = \frac{n_o - \alpha n_o + \alpha n_o q}{V} .$$

Vì $$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{C'RT}{C_oRT} = \frac{C'}{C_o} = \frac{(n_o - \alpha n_o + \alpha n_o q)V}{n_o V}$$

$$i = 1 - \alpha + \alpha q \qquad (5.22a)$$

hay $$\alpha = \frac{i-1}{q-1} . \qquad (5.22b)$$

Ví dụ : Có dung dịch $CaCl_2$ 0,001 M với $\alpha_{bk} = 80\%$.

Giải :

Phương trình điện ly của $CaCl_2$:

$$CaCl_2 = Ca^{2+} + 2Cl^- .$$

Như vậy một phân tử $CaCl_2$ phân ly thành 3 ion, tức là $q = 3$. Theo (5.22a) $i = 1 - 0,8 + 0,8.3 = 2,6$.

5.4. TRẠNG THÁI CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH

5.4.1. Sự ion hóa nước

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng đối với sự tự ion hóa của nước

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

nên $$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

hằng số ion hóa của nước biểu thị như sau

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K_{H_2O}[H_2O] = [H_3O^+][OH^-]$$

Ở $T = 298^o$: $K_{H2O} = K_{298} = 1{,}8.10^{-16}$ nên sự điện ly của nước rất yếu, do đó có thể coi $[H_2O] = \frac{1000\ g/l}{18\ g/mol} = 55{,}56$ mol/l

Tích $K_{298}.[H_2O] = 1{,}8.10^{-16}.55.56 = [H_3O^+][OH^-] = const.$

Gọi $K_{298}.[H_2O] = K_{H_2O,298} = 1{,}8.10^{-16}.55{,}56 = 10^{-14}$.

Ta có biểu thức

$$K_{H_2O.298} = [H_3O^+]_{298}[OH^-]_{298} = 10^{-14}. \qquad (5.23)$$

Tích số nồng độ H_3O^+ và OH^- là hằng số gọi là tích số ion của nước. Đối với nước nguyên chất theo phương trình ion hóa thì nồng độ các ion ở 298°K :

$$[H_3O^+]_{298} = [OH^-]_{298} = \sqrt{K_{H_2O,298}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Nếu cho axit vào nước thì $[H_3O^+]$ tăng lên do đó $[H_3O^+]_{298} > 10^{-7}$ mol/l thì

$$[OH^-]_{298} = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]_{298}} = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]_{298}} < 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Trong dung dịch kiềm thì $[OH^-]$ lớn hơn 10^{-7} mol/l

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} < 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Như vậy tích số ion của nước cho phép tính nồng độ H_3O^+ khi biết nồng độ OH^- hoặc ngược lại.

Để biểu thị tính chất môi trường một cách đơn giản hơn người ta dùng đại lượng chỉ số hydro gọi là pH, được định nghĩa bằng công thức sau

$$pH = -lg\ [H_3O^+]. \qquad (5.24)$$

Nước nguyên chất và môi trường trung tính có $[H_3O^+]_{298} = 10^{-7}$ mol/g

$$pH = -lg[H_3O^+]_{298} = -lg\ 10^{-7} = 7\ .$$

Môi trường axit có $[H_3O^+]_{298} > 10^{-7}$ mol/l

$$pH = -lg[H_3O^+]_{298} < -lg\ 10^{-7},\ pH < 7.$$

Môi trường kiềm $[H_3O^+]_{298} < 10^{-7}$ mol/l

$$pH = -lg[H_3O^+]_{298} > -lg\ 10^{-7}\ mol/l,\ pH > 7.$$

5.4.2. Thuyết axit - bazơ và hằng số axit bazơ

5.4.2.1. Thuyết Arrhenius

Axit là chất khi hòa tan trong nước nó phân ly thành cation hydro, ngoài ra không có một cation nào khác, ví dụ :

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-\ .$$

Bazơ là chất khi hào tan trong nước nó phân ly thành anion hydroxyl OH^- ngoài ra không có một anion nào khác, ví dụ :

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$

$$NH_4OH = Na^+ + OH^-\ .$$

Hydroxyt lưỡng tính là chất khi tan trong nước phân ly thành cả ion H^+ và OH^-, ví dụ :

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$$

Muối là những chất trong nước nó phân ly thành các ion không phải H^+ và không phải OH^-, Ví dụ :

$$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$ZnSO_4 = Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-$$

$$MgOHCl = MgOH^+ + Cl^-.$$

Vậy thuyết điện ly của Arrhenius khẳng định tính axit là tính chất của proton H^+, tính bazơ là tính chất của anion OH^- có mặt trong dung dịch nước.

Phản ứng giữa axit và bazơ là phản ứng trung hòa giữa H_3O^+ hay H^+ kết hợp với OH^-:

$$H^+ + OH^- = H_2O;\ \Delta H^o_{298} = -56{,}848\ kJ/mol.$$

Nhiệt tỏa ra gọi là nhiệt trung hòa.

Thuyết Arrhenius biểu thị cường độ axit–bazơ là hằng số cân bằng điện ly của axit, bazơ.

Nếu có axit $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}},$$

nếu HA là axit yếu thì K_a biểu thị như sau :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} . \qquad (5.25)$$

Nếu có bazơ :

$$BOH = B^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{a_{B^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{BOH}} .$$

Còn khi bazơ yếu có thể biểu thị như sau

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} . \qquad (5.26)$$

Sở dĩ như vậy là vì đối với các axit mạnh, bazơ mạnh trong dung dịch nước hoạt độ a đặc trưng cho khả năng hoạt động của các ion. Còn đối với axit yếu, bazơ yếu, nồng độ các ion trong dung dịch loãng không lớn lắm, tương tác giữa các ion ngược dấu yếu, cho nên hệ số hoạt độ của chất điện ly yếu xem như bằng 1 và $a = c$.

Bởi vậy đối với chất điện ly yếu có thể viết biểu thức hằng số axit, hằng số bazơ theo nồng độ của các tiểu phân.

Đối với axit yếu, bazơ yếu nhiều lần (đa chức) thì sự ion hóa xảy ra thành từng bậc, ví dụ :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$K_{a_1}.K_{a_2}.K_{a_3} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \cdot \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \cdot \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = K_a$$

Khi biết hằng số điện ly của axit, bazơ có thể dễ dàng tính độ điện ly của chúng, ví dụ :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- .$$

Nồng độ của axit HA là C_a. α là độ điện ly,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} .$$

Theo phương trình ion hóa của axit HA thì nồng độ HA bị ion hóa là αC_a, do đó $[H^+] = [A^-] = \alpha C_a$; [HA] không bị ion hóa là $C_a - \alpha C_a$. Vì vậy :

$$K_a = \frac{(\alpha C_a)^2}{C_a - \alpha C_a} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_a . \qquad (5.27)$$

Khi $\alpha < 0{,}05\ \%$ có thể coi $1 - \alpha \approx 1$ nên

$$K_a = \alpha^2.C_a$$

và

$$\alpha = \sqrt{K_a.C_a^{-1}} = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} . \qquad (5.28)$$

Đối với trường hợp bazơ yếu :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} ,$$

ở đây C_b – nồng độ của bazơ ;

K_b – hằng số bazơ.

Công thức trên là biểu thức tính toán của định luật pha loãng Ostwald. Dung dịch chất điện ly yếu càng loãng thì độ điện ly α càng tăng và tiến tới một.

Định luật này cũng có thể giải thích bằng nguyên lý chuyển dịch cân bằng như sau :

Khi pha loãng chất điện ly yếu, nồng độ các tiểu phân chất tan (phân tử, ion) đều giảm. Cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm tăng nồng độ của các tiểu phân chất tan lên tức là chiều các phân tử phân ly thành các ion do đó độ điện ly α tăng lên.

Ngược lại nếu thêm ion cùng tên vào dung dịch axit yếu hoặc bazơ yếu (gốc axit hay gốc bazơ) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm nồng độ của ion cùng tên nghĩa là chiều các ion kết hợp với nhau để thành phân tử, do đó độ điện ly giảm. Ví dụ, dung dịch axit CH_3COOH trong nước, khi thêm muối $NaCH_3COO$ vào dung dịch thì pH của dung dịch tăng độ điện ly α của CH_3COOH giảm.

Thuyết axit, bazơ của Arrhenius không giải thích được tính axit của các oxyt axit, tính bazơ của oxyt bazơ tính axit hoặc bazơ của một số muối

và tính bazơ của các bazơ không chứa nhóm OH^-.

Sự hạn chế đó cho phép thuyết proton về axit-bazơ ra đời.

5.4.2.2. Thuyết Brönsted (còn gọi là thuyết proton)

Theo Brönsted (1923) axit là chất có khả năng nhường proton, còn bazơ là chất nhận proton.

Như vậy quan điểm về bazơ khác hẳn với thuyết Arrhenius.

$$\text{Axit} \rightleftharpoons \text{bazơ} + \text{proton}.$$

Cặp gồm axit/bazơ chỉ khác nhau một proton là cặp axit-bazơ liên hợp, ví dụ :

$$\underset{\text{axit}}{HCl} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{bazơ}}{Cl^-}$$

$$\underset{\text{axit}}{H_2O} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{bazơ}}{OH^-}$$

Cặp HCl/Cl^- ; H_2O/OH^- là các cặp axit-bazơ liên hợp. Khi hòa tan axit vào nước sẽ xảy ra phản ứng ion hóa

$$\underset{\text{axit 1}}{HCl} + \underset{\text{bazơ 2}}{H_2O} = \underset{\text{axit 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{bazơ 1}}{Cl^-}$$

H_2O là bazơ có ái lực với proton hơn Cl^-,

$$\underset{\text{axit 1}}{HCl} + \underset{\text{bazơ 2}}{NaOH} = \underset{\text{bazơ 1}}{Cl^-} + \underset{\text{axit 2}}{Na^+H_2O}$$

NaOH là bazơ có ái lực với proton lớn hơn Cl^-. Cường độ axit bazơ thuyết proton cũng xác định như thuyết Arrherius, ví dụ:

HA trong nước có phản ứng :

$$HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$$

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

vì $[H_2O]$ tham gia phản ứng nhỏ hơn nhiều so với nồng độ của nước chứa trong 1 lít dung dịch cho nên

$$K[H_2O] = K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} .$$

Cường độ của bazơ B được tính như sau :

$$B + H_2O = BH^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[H_2O][B]}$$

$$K[H_2O] = K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} .$$

Vậy K_a, K_b phù hợp với cách tính theo Arrhenius. Trong các công thức trên : K - hằng số cân bằng, K_a - hằng số axit ; K_b - hằng số bazơ. K_a càng lớn thì tính chất axit càng mạnh, K_b càng lớn thì tính bazơ càng mạnh. Ngoài ra người ta còn biểu thị cường độ axit bazơ bằng đại lượng :

$$pK_a = -\lg K_a \; ; \; pK_b = -\lg K_b.$$

Axit càng mạnh thì pK_a càng nhỏ, bazơ càng mạnh thì pK_b càng

nhỏ. Hằng số axit, bazơ và pK_a, pK_b của một số axit thông dụng được trình bày trong phần phụ lục.

Quan hệ giữa hằng số K_a và K_b thiết lập như sau. Nhân biểu thức tính hằng số bazơ ở trên và dưới với nồng độ H_3O^+

$$K_{b,\,298} = \frac{[BH^+][OH^-]\,[H_3O^+]}{[B].[H_3O^+]} = \frac{1}{K_{a,298}} \cdot K_{H_2O,298}$$

$$K_{b,\,298} \cdot K_{a,\,298} = K_{H_2O,298} \cdot \qquad (5.29)$$

Cường độ axit của các axit có oxy phụ thuộc vào cấu tạo phân tử. Công thức phân tử của axit có oxy có dạng chung là $RO_m(OH)_n$. Trong phân tử có các liên kết H–O–R và R = 0. Cường độ axit thực tế không phụ thuộc vào số nhóm OH trong phân tử mà phụ thuộc vào số liên kết R = 0.

Thật vậy ; axit có công thức $R(OH)_n$ có cường độ axit bậc 1 rất yếu

$$(K_{a1} = 10^{-8} - 10^{-11} \; ; \; pK_{a1} = 8 - 11)$$

Axit có công thức $RO(OH)_n$ là axit yếu

$$(K_{a1} = 10^{-2} - 10^{-4} \; ; \; pK_{a1} = 2 - 4).$$

Axit có công thức $RO_2(OH)_n$ là axit mạnh

$$(K_{a1} = 10^{1} - 10^{3} \; ; \; pK_{a1} = -1 \div -3)$$

Axit có công thức $RO_3(OH)_n$ là axit rất mạnh

$$(K_{a1} = 10^{10} \; ; \; pK_a = \sim -10).$$

Vậy cường độ axit tăng rõ rệt khi m tăng điều đó có thể giải thích bởi sự hút mật độ điện tử về liên kết $R = O$ làm chuyển dịch mật độ điện tử mạnh về phía nguyên tử oxy trong liên kết H – O làm tăng độ phân cực của liên kết H – O.

Sự tăng số oxy hóa của nguyên tử trung tâm R làm tăng số liên kết R = O dẫn đến cường độ axit tăng

$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
$Cl(OH)$	$ClO(OH)$	$ClO_2(OH)$	$ClO_3(OH)$
pK_a=7,50	pK_a=1,97	pK_a=–1	pK_a = –10

Cường độ bazơ phụ thuộc vào giá trị hằng số ion hóa bazơ tức là K_b.

Ví dụ : LiOH ($K_b = 6{,}75.10^{-1}$; $pK_b = 0{,}17$)

NaOH ($K_b = 5{,}9$; $pK_b = -0{,}77$)

Như vậy NaOH có cường độ bazơ lớn hơn LiOH.

Thuyết axit-bazơ của Brönsted chưa giải thích được tính axit, bazơ của phản ứng tạo phức chất và của các hợp chất không chứa proton.

5.4.2.3. Thuyết Lewis

Những khó khăn trên đã dẫn đến sự ra đời của thuyết axit-bazơ của Lewis. Trước hết Lewis đã xét mối liên hệ giữa cấu trúc điện tử của phân tử axit, bazơ với cơ chế tạo thành liên kết cộng hóa trị kiểu phối trí. Ông đã rút ra định nghĩa :

Axit là hỗn hợp có khả năng nhận cặp điện tử để tạo thành liên kết cộng hóa trị. Bazơ là hợp chất có khả năng nhường cặp điện tử tự do để tạo thành liên kết cộng hóa trị.

Như vậy khi thực hiện phản ứng trung hòa, liên kết cộng hóa trị được hình thành

Ví dụ : $H^+ + :\ddot{O}:H^- = H:\ddot{O}:H$

Ion hydro có khả năng kết hợp cặp điện tử ; bởi vậy nó là axit ; OH^- có cặp điện tử tự do để tạo thành liên kết cộng hóa trị, nó là bazơ.

Cấu tạo chủ yếu của phân tử axit hay ion là có orbitan tự do (trống) để kết hợp cặp điện tử. Tính chất này không chỉ có ở ion hydro, mà còn cả các phân tử, ion khác cũng có tính chất như vậy và chúng cũng là axit.

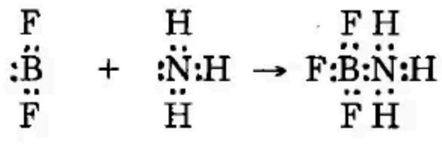
Ví dụ như các cation kim loại :

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$$

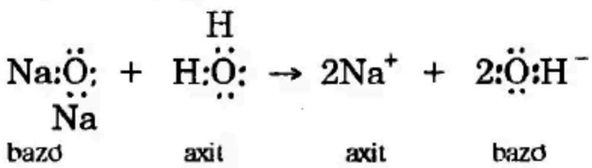
$$Al^{3+} + :\ddot{O}:_{H\ H} \rightleftharpoons Al:\ddot{O}:H^{2+} + H^+$$

axit bazơ bazơ axit

Ví dụ :



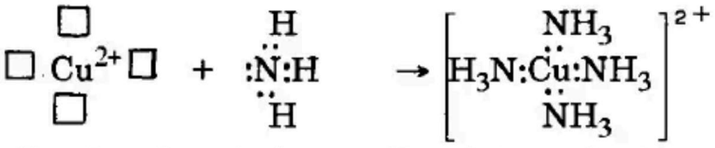
axit bazơ



bazơ axit axit bazơ

Đặc biệt phản ứng axit–bazơ theo kểu Lewis bao gồm cả phản ứng tạo phức

Ví dụ



Thuyết Lewis về axit–bazơ cho phép mở rộng hơn về khái niệm axit–bazơ và cho phép hiểu sâu sắc hơn về cơ chế phản ứng axit-bazơ. Nhưng cùng với điều đó, bản chất chung của thuyết này có mặt bị phủ nhận, một số nhà nghiên cứu nghiêm túc đã đối lập với thuyết Lewis. Điểm yếu nhất của thuyết này là sự giải thích về axit proton như H_2SO_4, HCl, axit phải có khả năng kết hợp cặp điện tử để tạo thành liên kết cộng hóa trị, axit proton không thực hiện được điều đó.

Vấn đề cường độ axit, thuyết Lewis cũng không có khả năng giải quyết rõ ràng như thuyết Bronsted.

5.4.2.4. Thuyết Usanovich (1938)

Axit là chất có khả năng nhường cation, kết hợp anion hay điện tử, hoặc trung hòa với bazơ để tạo thành muối. Bazơ là chất có khả năng nhường anion hay điện tử, kết hợp với cation hay trung hòa với bazơ để tạo thành muối.

Như vậy thuyết Usanovich bao hàm tất cả những định nghĩa về axit–bazơ của các thuyết cũ và cả phản ứng oxy hóa – khử cũng là phản ứng axit–bazơ.

Thật vậy các phản ứng sau đây đều là phản ứng axit–bazơ

$$\underset{\text{axit}}{SO_2} + \underset{\text{bazơ}}{CaO} = CaSO_3$$

$$\underset{\text{axit 1}}{Al^{3+}} + \underset{\text{bazơ 2}}{2H_2O} = \underset{\text{bazơ 1}}{AlOH^{2+}} + \underset{\text{axit 2}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{bazơ}}{4NH_3} + \underset{\text{axit}}{Cu^{2+}} = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

$$\underset{\text{bazơ2}}{Zn} + \underset{\text{axit 1}}{H_2SO_4} = \underset{\text{axit 2}}{ZnSO_4} + \underset{\text{bazơ 1}}{H_2}$$

$$\underset{\text{bazơ 1}}{CO_3^{2-}} + \underset{\text{axit 2}}{H_2O} = \underset{\text{axit 1}}{HCO_3^-} + \underset{\text{bazơ 2}}{OH^-}$$

5.4.2.5. Tính pH của axit– bazơ

a) pH của axit mạnh

Axit mạnh là chất điện ly mạnh, trong nước nó bị phân ly hoàn toàn thành ion, nói cách khác nó bị ion hóa hoàn toàn khi hòa tan trong nước

$$HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$$

$$[H_3O^+] = [A^-] = [HA] = C_a$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg C_a \qquad (5.30)$$

C_a – nồng độ của axit HA.

b) pH của axit yếu

Axit yếu chỉ bị ion hóa một phần trong nước

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H_2O^+][A^-]}{[HA]}$$

$[HA] = C_a$, nồng độ HA cân bằng là $C_a - [H_3O^+]$

Như thế

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$$

Giả sử axit HA rất yếu $[H_3O^+] << C_a$ thì $C_a - [H_3O^+] \approx C_a$ như thế

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = \frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg C_a$$

Vậy $$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_a \quad . \qquad (5.31)$$

Ví dụ : Tính pH của axit axetic nồng độ 0,1 mol/l $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ như sau :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$pH = \frac{1}{2}p.K_a - \frac{1}{2}\lg 0{,}1$$

$$pH = \frac{4{,}6}{2} + 0{,}5 = 2{,}8$$

c) pH của bazơ mạnh

Bazơ mạnh là chất điện ly mạnh bị ion hóa hoàn toàn trong nước

$$B + H_2O = BH^+ + OH^-$$

$$[B] = C_b$$

Theo phương trình ion hóa : $[OH^-] = [BH^+] = C_b$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_b \quad .$$

$$pH = pK_{H_2O.298} - pOH$$

$$pH = 14 + \lg C_b \quad . \qquad (5.32)$$

Ví dụ : tính pH của NaOH 0,1 M.

$$pH = 14 + \lg 0{,}1 = 14 - 1 = 13.$$

d) pH của bazơ yếu

Bazơ yếu là chất điện ly yếu.

Trong nước nó bị ion hóa yếu theo phương trình

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$[B] = C_b$$

Theo phương trình ion hóa $[OH^-] = [BH^+]$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B] - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[B] - [OH^-]}$$

Giả sử $[OH^-] << [B]$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b.[B]}$$

$$pOH = -\frac{1}{2}K_b - \frac{1}{2}\lg C_b$$

$K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$ nên $pOH = -\frac{1}{2}\lg K_{H_2O} + \frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg C_b$

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_b$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_b \quad (5.33)$$

Ví dụ : Tính pH của dung dịch NH_3 0,1 M. Biết K_a của NH^+_4 là 5,5 . 10^{-8} như sau :

$$pH = 7 - \frac{1}{2}\lg 5{,}5.10^{-8} + \frac{1}{2}\lg 0{,}1$$

$$pH = 7 + \frac{9{,}25}{2} + 0{,}5\lg 0{,}1 = 11{,}125.$$

5.4.2.6. Chất chỉ thị axit– bazơ

Để nhận ra cường độ axit, bazơ của dung dịch người ta thường dùng chất chỉ thị màu.

Chất chỉ thị màu thường là axit hữu cơ hoặc bazơ hữu cơ yếu có màu biến đổi theo pH của dung dịch.

Đặc điểm của thị chỉ màu là dạng phân tử và ion của nó có màu khác nhau :

Ví dụ : Phenolphtalein là một axit hữu cơ yếu có cấu tạo phân tử phức tạp ta ký hiệu là HP

$$HP + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + P^-$$

HP không màu ; P^- có màu đỏ thắm

Hằng số cân bằng $K = \frac{[P^-][H_3O^+]}{[HP][H_2O]}$

$$K_a = \frac{[P^-][H_3O^+]}{[HP]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HP]}{[P^-]}$$

$$pH = pK_a - \lg\frac{[HP]}{[P^-]} \qquad (5.34)$$

pK_a là hằng số, khi [HP] gấp 10 lần $[P^-]$ hoặc ngược lại thì dung dịch thay đổi 1 đơn vị pH, màu của dung dịch sẽ thay đổi rõ rệt.

Khoảng pH làm chất chỉ thị thay đổi màu từ màu dạng phân tử sang màu dạng ion hoặc ngược lại gọi là khoảng chuyển màu.

Ở bảng 5.4 giới thiệu một số chất chỉ thị màu thông dụng.

Bảng 5.4

Tên chỉ thị	pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Metyl da cam	đỏ		3,1÷4,4 da cam					vàng						
Quỳ tím	đỏ			4÷6,4 Tím					xanh					
Phenolphtalein	không màu							8÷10 hơi hồng				đỏ thắm		

Như vậy, metyl da cam chỉ nhận được môi trường axit ; phenolphtalein chỉ nhận được môi trường kiềm ; quỳ tím nhận được môi trường axit và môi trường kiềm.

5.4.3. Tích số hòa tan

Khi hòa tan chất điện ly ít tan vào trong dung môi đến khi đạt đến cân bằng hòa tan ta có phương trình sau :

$$A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$$
rắn trong dung dịch

$$K = [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n .$$

$[A_mB_n] = 1$. Hằng số cân bằng K được thay bằng ký hiệu T gọi là tích số hòa tan :

$$T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n . \quad (5.35)$$

Vậy tích số tan là tích số nồng độ của các ion trong dung dịch bão hòa, trong đó nồng độ của mỗi ion được lũy thừa với số mũ bằng hệ số tỷ lượng.

Vận dụng nguyên lý chuyển dịch cân bằng đối với quá trình hòa tan chất điện ly ít tan chúng ta dễ dàng rút ra điều kiện kết tủa và hòa tan kết tủa.

Thật vậy khi dung dịch chất điện ly ít tan đạt đến trạng thái bão hòa, nếu bằng cách nào đó lấy đi một trong hai loại ion của nó khỏi dung dịch thì khi đó

$$T_{A_mB_n} > [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n . \quad (5.36)$$

Cân bằng hòa tan sẽ chuyển dịch từ trái sang phải, chất điện ly ít tan tiếp tục bị hòa tan. Bất đẳng thức trên là điều kiện hòa tan kết tủa. Dung dịch có điều kiện trên là dung dịch chưa bão hòa.

Ngược lại khi dung dịch đang ở trạng thái bão hòa nếu thêm vào dung dịch một trong hai loại ion cùng tên của dung dịch thì

$$T_{A_mB_n} < [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n . \quad (5.37)$$

Cân bằng hòa tan sẽ chuyển dịch từ phải sang trái, như vậy kết tủa tạo thành nhiều hơn. Bất đẳng thức trên là điều kiện kết tủa. Dung dịch có điều kiện trên là dung dịch quá bão hòa.

Ví dụ : Quá trình hòa tan đá vôi xảy ra như sau :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
rắn

$$T_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

Nếu thêm vào dung dịch trên một ít axit HCl thì phản ứng xảy ra :

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ = H_2CO_3 + 2H_2O$$

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow.$$

Nồng độ CO_3^{2-} trong dung dịch giảm đi

$$T_{CaCO_3} > [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] .$$

Cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, đá vôi bị hòa tan dần.

Ngược lại nếu thêm vào dung dịch $CaCO_3$ một ít Na_2CO_3 thì

$$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

nồng độ ion CO_3^{2-} tăng lên trong dung dịch nên

$$T_{CaCO_3} < [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] .$$

Cân bằng chuyển dịch từ phải sang trái, kết tủa $CaCO_3$ tạo thành nhiều hơn.

5.4.4. Cân bằng tạo phức chất

Phức chất trong dung dịch thường bị ion hóa thành nội cầu và ngoại cầu

$$\underset{\text{rắn}}{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} \rightleftharpoons \underset{\text{dung dịch}}{[Ni(NH_3)_6]^2} + 2Cl^- .$$

Ion phức trong dung dịch bị phân hủy một phần thành ion trung tâm và phối tử

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3 .$$

Tính bền của phức chất có thể đánh giá bằng hằng số cân bằng

$$K_{KB} = \frac{[Ni^{2+}][NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6]^{2+}} = 9{,}8.10^{-9} ; pK_{KB} = 8{,}01.$$

K_{KB} gọi là hằng số không bền của phức. Hằng số không bền càng lớn thì phức chất sẽ phân hủy càng mạnh, tức là phức chất càng kém bền.

Tính bền của phức chất còn được biểu thị bằng hằng số bền ký hiệu là K_B.

$$K_B = \frac{1}{K_{KB}} \tag{5.38}$$

Phản ứng tạo thành ion phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ trong dung dịch :

$$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

Hằng số bền

$$K_B = \frac{C_{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}}{C_{Ni^{2+}} C^6_{NH_3}} = 1{,}02.10^8 \; ; \; pK_B = -8{,}02.$$

Trong trường hợp chung, nếu ion phức là $[RLx]^{n+}$ trong nước nó bị phân ly :

$$[RL_x]^{n+} \rightleftharpoons R^{n+} + xL$$

$$K_{KB} = \frac{C_{R^{n+}} . C^x_L}{C_{[RLx]^{n+}}} \tag{5.39}$$

Phản ứng tạo phức là

$$R^{n+} + xL \rightleftharpoons [RLx]^{n+}$$

$$K_B = \frac{C_{[RLx]^{n+1}}}{C_{R^{n+}} C^x_L} \tag{5.40}$$

Hằng số bền của một số ion phức của bạc như sau :

	$[Ag(NO_2)_2]^{1-}$	$[Ag(NH_3)_2]^{1+}$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^{1-}$
K_B	$6{,}76.10^2$	$1{,}47.10^7$	$2{,}88.10^{13}$	$7{,}08.10^{19}$
pK_B	$-2{,}83$	$-7{,}24$	$-13{,}46$	$-19{,}85$

K_B càng lớn, pK_B càng nhỏ thì phức chất càng bền hay K_{KB} càng nhỏ pK_{KB} càng lớn thì phức chất càng bền.

Biết hằng số bền hay hằng số không bền có thể dự đoán được chiều phản ứng của các phức chất.

Khi các phức chất phản ứng với một phối tử nào đó thì phản ứng sẽ thực hiện theo chiều tạo thành phức chất có hằng số K_B lớn hơn hay hằng số không bền có giá trị nhỏ hơn.

Ví dụ, hằng số bền của $[Ag(NH_3)_2]^+$ là $1{,}47.10^7$ còn hằng số bền của $[NH_4]^+$ là $1{,}85.10^9$.

Bởi vậy : $[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_3O^+ \rightarrow Ag^+ + 2NH_4^+ + 2H_2O$

Sự tạo phức trong dung dịch là quá trình các phối tử xâm nhập vào nội cầu thay thế các phân tử dung môi trong nội cầu:

$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_3\ NH_3]^{2+} + H_2O$

$[Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu((H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + H_2O$

$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + H_2O$

$[Cu(H_2O))(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4^{2+} + H_2O$

Như vậy tạo phức trong dung dịch xảy ra thành từng bậc, mỗi bậc đặc trưng bởi hằng số cân bằng.

Ngược lại sự phân hủy phức chất thành các thành phần trong dung dịch cũng xảy ra sự thay thế từng bậc các phối tử bằng các phân tử dung môi.

Khi coi nồng độ của dung môi không thay đổi thì biểu thức hằng số bền K_B và hằng số không bền K_{KB} không chứa nồng độ dung môi.

Ví dụ :

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+}\ ; \qquad K_{B_1} = \frac{C_{[Cu(NH_3)]^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}.C_{NH_3}}$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+}\ ; \quad K_{B_2} = \frac{C_{[Cu(NH_3)_2]^{2+}}}{C_{[Cu(NH_3)]^{2+}}.C_{NH_3}}$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+}\ ; \quad K_{B_3} = \frac{C_{[Cu(NH_3)_3]^{2+}}}{C_{[Cu(NH_3)_2]^{2+}}.C_{NH_3}}$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}\ ; \quad K_{B_4} = \frac{C_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}}{C_{[Cu(NH_3)_3]^{2+}}.C_{NH_3}}$$

Vậy bản chất phản ứng tạo phức và phân hủy phức trong dung dịch là phản ứng thế phối tử trong nội cầu của phức chất.

5.4.5. Phản ứng trao đổi trong dung dịch điện ly

Phản ứng trao đổi trong dung dịch điện ly cũng tuân theo điều kiện nhiệt động, tức là phản ứng chỉ xảy ra khi $\Delta G^o_{298,pu} < 0$.

Khi các chất điện ly hòa tan trong dung môi đều bị phân ly thành ion (hay là bị ion hóa).

Hệ các ion trong dung dịch trong điều kiện xác định cũng nằm ở trạng thái cân bằng ion. Sự chuyển dịch cân bằng xảy ra khi nồng độ của một ion nào đó trong hệ giảm đi do sự tạo thành phân tử bị ion hóa yếu, hoặc tạo thành ion phức hoặc tạo thành kết tủa hoặc chất dễ bay hơi. Ví dụ, phản ứng trung hòa giữa axit mạnh với kiềm trong dung dịch nước tạo thành phân tử nước bị ion hóa yếu

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O.$$

Phương trình ion :

$$K^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- = K^+ + NO_3^- + H_2O$$

$$OH^- + H^+ = H_2O \; ; \; \Delta G^o_{298,pu} = -80kJ < 0$$

$\Delta G^o_{s,298}$ −157 0 −237

Phản ứng giữa $Zn(OH)_2$ với NH_3 trong nước :

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-.$$

Phản ứng giữa các chất điện ly mạnh tạo thành chất kết tủa trong dung dịch nước :

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3 .$$

Phương trình ion :

$$Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- = AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^- .$$

Phương trình ion rút gọn

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow .$$

$\Delta G^o_{s,\,298}$ −131,4

Phản ứng tạo thành chất khí

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O .$$

Phương trình ion :

$$2Na^+ + CO^{2-}_3 + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + CO_2 + H_2O.$$

Phương trình rút gọn :

$$CO^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

$\Delta G^o_{s,\,298}$ −528 0 −394 −237

$$\Delta G^o_{pu} = -103 \text{ kJ}$$

Vậy điều kiện phản ứng trao đổi trong dung dịch điện ly là một trong các sản phẩm tạo thành là chất bị ion hóa yếu hoặc ion phức hoặc chất kết tủa hoặc chất bay hơi.

BÀI TẬP

1) Khi hòa tan 10g $CaCl_2$ khan vào nước nhiệt tỏa ra 6,83 kJ, còn khi hòa tan 10g tinh thể $CaCl_2.6H_2O$ vào nước hấp thụ lượng nhiệt 0,87 kJ. Hãy tính biến thiên entanpi của sự tạo thành tinh thể muối ngậm nước từ muối khan và nước.

2) Ở 25°C áp suất hơi bão hòa của nước là 3166 N/m^2 (23,75 mmHg). Hãy tìm áp suất hơi của dung dịch $CO(NH_2)_2$ 10% trong nước ở cùng nhiệt độ trên.

3) Hòa tan 54g glucoza $C_6H_{12}O_6$ vào 250g nước. Hỏi dung dịch này đông đặc ở nhiệt độ nào. Biết nước có K_d = 1,86.

4) Dung dịch chứa 8g chất nào đó trong 40g ete etylic sôi ở 36,26°C. Trong khi đó ete etylic nguyên chất sôi ở 35,60°C. Hãy xác định khối lượng phân tử của chất tan. Biết K_S = 2,02.

5) Khi hòa tan 32g $CuSO_4$ khan trong nước tỏa ra lượng nhiệt 13,221 kJ. Còn khi hòa tan 50g tinh thể $CuSO_4.5H_2O$ trong nước như vậy thì hấp thụ lượng nhiệt: 2,343 kJ. Xác định nhiệt hydrat hóa của $CuSO_4$.

6) Áp suất hơi nước bão hòa ở 70°C bằng 233,8 mmHg. Ở cùng nhiệt độ này áp suất hơi của dung dịch chứa 12g chất tan trong 270g nước là 230,68 mmHg. Xác định khối lượng phân tử của chất tan.

7) Khi hòa tan 3,24g lưu huỳnh vào 40g benzen, nhiệt độ sôi của dung dịch tăng lên 0,81°C. Tính xem trong dung dịch này, một phân tử lưu huỳnh gồm mấy nguyên tử.

8) Trong 1 lít dung dịch phải có bao nhiêu gam glucoza $C_6H_{12}O_6$ để cho áp suất thẩm thấu của nó bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 3g andehyd formic HCHO trong 1 lít nước ở cùng nhiệt độ.

9) Hai dung dịch NaCl và $CaCl_2$ có nồng độ mol/l và nhiệt độ như nhau, nếu chúng có độ điện ly biểu kiến như nhau thì áp suất thẩm thấu của hai dung dịch có như nhau không? Tại sao?

10) Xác định độ điện ly biểu kiến của K_2SO_4 trong dung dịch chứa 8,7g K_2SO_4 trong 100g nước? Cho biết dung dịch này đông đặc ở $-1,83^oC$.

11) Có hai dung dịch chứa một lượng nước bằng nhau. Dung dịch thứ nhất chứa 0,5 mol đường, dung dịch thứ hai chứa 0,2 mol $CaCl_2$. Hai dung dịch này đông đặc ở cùng một nhiệt độ. Xác định độ điện ly biểu kiến của $CaCl_2$ trong dung dịch thứ hai?

12) Dung dịch chứa 0,85g $ZnCl_2$ trong 125g nước đông đặc ở $-0,23^oC$. Hãy tính hệ số Van't Hoff và độ điện ly biểu kiến của dung dịch. Biết K_d = 1,86.

13) Trong dung dịch nồng độ 0,1 M, độ điện ly của axit axetic bằng 1,32%. Ở nồng độ nào của dung dịch để độ điện ly của nó bằng 90%.

14) Tính nồng độ ion H_3O^+ và độ pH của các dung dịch sau:

a. HNO_3: 0,1M: 10^{-2}M.

b. KOH: 0,5M: 10^{-5}M.

c. CH_3COONa: 0,1 M.

d. NH_4Cl: 0,1 M.

Cho biết

$$K_{a,CH_3COOH} = 1,75 . 10^{-5}; \quad k_{a,NH_4^+} = 5,6 . 10^{-10}$$

15) Ở 35^oC axit cloaxetic $CH_2ClCOOH$ trong nước có hằng số điện ly 14.10^{-3}. Hãy tính:

a. Độ điện ly của dung dịch $CH_2ClCOOH$ 0,5 M.

b. pH của dung dịch.

16) Tính pH của dung dịch NH_3 trong nước có nồng độ 0,1M. Biết $K_{a,NH_4^+} = 5,71 . 10^{-10}$.

17) Độ tan của PbI_2 ở 18^oC bằng $1,5.10^{-3}$ mol/l. Hãy tính:

a. Nồng độ của Pb^{2+} và I^- trong dung dịch bão hòa PbI_2.

b. Tích số tan của PbI_2.

c. Khi thêm KI vào thì độ tan của PbI_2 tăng hay giảm? Tại sao?

d. Muốn làm giảm độ tan của PbI_2 đi 15 lần thì phải thêm bao nhiêu mol KI vào 1 lít dung dịch bão hòa PbI_2?

18) Tích số tan của Ag_2SO_4 bằng 7.10^{-5}. Tính độ tan của Ag_2SO_4 biểu thị bằng mol/l và g/l.

19) Độ hòa tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,05M sẽ nhỏ hơn trong nước nguyên chất bao nhiêu lần nếu độ điện ly biểu kiến của $(NH_4)_2C_2O_4$ bằng 70% và tích số tan của CaC_2O_4 bằng $3,8.10^{-9}$?

CHƯƠNG VI

NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT VÀ CÁC HỆ THỐNG PHÂN TÁN KEO VÀ THÔ

6.1. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT

6.1.1. Hiện tượng bề mặt

Trong thực tế chúng ta thường gặp những hệ dị thể phân tán cao (gồm hai hay nhiều pha) như huyền phù, nhũ tương, hệ keo, v.v. Ví dụ, huyền phù của đất sét trong nước, nhũ tương hạt lỏng dầu trong nước. Người ta thấy rằng trong hệ dị thể phân tán cao, các tiểu phân phân tán có kích thước càng nhỏ thì diện tích bề mặt tiếp xúc riêng của chúng với môi trường càng lớn. Ví dụ, tiểu phân của hệ phân tán keo có kích thước từ 1 đến 100 μ_m (10^{-7} đến 10^{-5} cm) do đó chúng có bề mặt riêng lớn. Hay các hạt ximăng chúng ta thường sử dụng có kích thước nhỏ hơn 80 μ_m, có diện tích bề mặt riêng 2500 – 3000 cm^2/g.

Do có bề mặt riêng lớn, trong hệ dị thể phân tán cao thường xẩy ra qua trình tự thu hẹp diện tích bề mặt ; với hệ keo là sự keo tụ, còn với hệ huyền phù hoặc nhũ tương là sự hợp thành những hạt hoặc giọt lớn. Vì vậy muốn giữ vững độ phân tán của hệ keo hay nhũ tương cần đưa vào chất bảo vệ có khả năng hấp phụ lên bề mặt phân chia pha làm giảm sức căng bề mặt. Sự tăng diện tích bề mặt riêng các tiểu phân (hay chia nhỏ hơn các tiểu phân) ảnh hưởng lớn đến tính chất của hệ dị thể phân tán cao như tính chất cơ học cấu trúc, tính chất điện, quang học, v.v.

6.1.2. Năng lượng bề mặt

Năng lượng bề mặt là năng lượng cần tiêu tốn để tạo ra một đơn vị diện tích bề mặt trong điều kiện thuận nghịch đẳng nhiệt.

Giả sử có vật rắn có diện tích bề mặt là S_o, cần tăng diện tích bề mặt lên S, ta có :

$$-A = \sigma(S - S_o) = \sigma\Delta S \; ; \qquad (6.1)$$

trong đó S_o- bề mặt tiếp xúc pha rắn - khí ban đầu ;

S- bề mặt tiếp xúc pha rắn - khí sau khi tiêu tốn công A;

σ - sức căng bề mặt của vật.

Dấu (-) trước công A biểu thị quá trình tiêu tốn năng lượng chỉ để chia nhỏ bề mặt S_o.

Giả sử công A tiêu tốn chỉ dùng để thắng lực tương tác giữa các phân tử trong vật rắn, như vậy công A được đưa vào lớp bề mặt chuyển thành thế năng dự trữ, vậy :

$$-A = \Delta G_S = \sigma\Delta S.$$

ΔG_S gọi là thế năng bề mặt hay năng lượng bề mặt và

$$\sigma = \Delta G_S/\Delta S \quad , \qquad (6.2)$$

σ có đơn vị đo là : $J.m^{-2}$ hoặc là $cal.m^{-2}$ hoặc là $N.m^{-1}$.

Sức căng bề mặt σ là công cần thiết để tăng bề mặt một đơn vị hay là sự biến đổi của năng lượng tự do ứng với một đơn vị bề mặt mới tạo thành.

Sức căng bề mặt phụ thuộc vào lực tương tác giữa các phân tử trong vật rắn (pha rắn) ; lực tương tác lớn, sức căng bề mặt sẽ lớn. Sức căng bề mặt còn phụ thuộc vào pha tiếp xúc với nó, vật rắn có pha tiếp xúc là khí sẽ có sức căng bề mặt lớn hơn pha tiếp xúc là lỏng. Như vậy nếu pha tiếp xúc có lực tương tác với pha rắn lớn thì sức căng bề mặt sẽ nhỏ. Ví dụ, lực tương tác giữa pha rắn với nước lớn hơn lực tương tác giữa pha rắn với chất lỏng benzen, thì sức căng bề mặt pha rắn với nước sẽ nhỏ hơn sức căng bề mặt của pha rắn với benzen.

Sức căng bề mặt còn phụ thuộc nhiệt độ : khi nhiệt độ tăng sức căng bề mặt giảm. Sức căng bề mặt có ý nghĩa to lớn trong kỹ thuật thấm ướt ở công nghệ nhuộm màu, ở công nghệ nhũ hóa, ở công nghệ nghiền vật rắn, ...

Trong bảng 6.1 là số liệu sức căng bề mặt của một vài chất lỏng ở 20°C.

Bảng 6.1

Chất lỏng	Sức căng bề mặt	Chất lỏng	Sức căng bề mặt
Nước	0,07275 Jm^{-2}	Etanol	0,02023 Jm^{-2}
Anilin	0,04366 Jm^{-2}	Benzen	0,02887 Jm^{-2}

6.2. SỰ HẤP PHỤ

6.2.1. Định nghĩa

Sự hấp phụ là quá trình tập trung chất lên bề mặt phân chia pha và gọi là sự hấp phụ bề mặt. Khi phần tử các chất bị hấp phụ đi sâu vào trong lòng chất hấp phụ, người ta gọi quá trình này là sự hấp thụ. Sự hấp phụ chia ra hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Sự hấp phụ vật lý : Khi chất bị hấp phụ và chất hấp phụ tương tác với nhau bằng lực Van der Waals thì nhiệt hấp phụ có giá trị thấp và chất bị hấp phụ dễ bị khử.

Sự hấp phụ hóa học : Lực tương tác giữa phần tử bị hấp phụ và chất hấp phụ bằng lực hóa học tạo nên những hợp chất bề mặt nào đó. Nhiệt hấp phụ hóa học lớn và vì vậy rất khó khử chất bị hấp phụ.

Trong sự hấp phụ người ta phân biệt pha bị hấp phụ và pha hấp phụ :

– *Pha hấp phụ* (chất hấp phụ) có thể là chất rắn hoặc lỏng có khả năng thu hút và giữ trên bề mặt nó những ion, nguyên tử, phân tử hoặc hạt keo.

- *Pha bị hấp phụ* có thể là một cấu tử hoặc nhiều cấu tử ở pha khí hoặc lỏng. Nếu có nhiều cấu tử lúc này sẽ có sự hấp phụ chọn lọc, nghĩa là có cấu tử được hấp phụ trước cấu tử khác.

Khi pha hấp phụ là chất rắn xốp chứa nhiều mao quản, còn pha bị hấp phụ ở thể hơi thì có hiện tượng ngưng tụ hơi thành lỏng trong mao quản. chất bị hấp phụ sẽ ngưng tụ ở mao quản nào đó, bán kính nhỏ hơn trước, nguyên nhân do áp suất cần thiết để ngưng hơi thành lỏng thấp hơn mao quản có bán kính lớn.

Sự hấp phụ có thể xảy ra trên bề mặt phân chia rắn - khí, rắn - lỏng và lỏng - khí.

Sự hấp phụ có ứng dụng lớn trong thực tế : quá trình tổng hợp khí SO_3 để sản xuất axít sunfuric, hay quá trình tổng hợp khí NH_3 để sản xuất phân đạm đều phải qua quá trình xúc tác dị thể liên quan chặt chẽ đến sự hấp phụ rắn - khí,... Việc nghiên cứu độ hấp phụ và vận tốc hấp phụ của quá trình là những vấn đề quan trọng trong thực tế sản xuất. Sự hấp phụ còn ứng dụng trong các quá trình điện cực, sự nhuộm màu, tẩy màu, sự hấp phụ chất độc, hơi nước, làm sạch nước bằng sự hấp phụ chọn lọc, nghiên cứu tạo màng trên kim loại để chống ăn mòn, hay trong phương pháp phân tích sắc ký, v.v.

6.2.2. Hấp phụ trên bề mặt rắn - khí. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir

6.2.2.1. Sự hấp phụ trên bề mặt rắn - khí

Chúng rất hay gặp trong quá trình kỹ thuật xúc tác dị thể hay quá trình điện cực. Trong sự hấp phụ rắn - khí pha bị hấp phụ là chất khí có thể là một cấu tử hay hỗn hợp các cấu tử.

6.2.2.2. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir

Giả sử bề mặt rắn hấp phụ là đồng nhất và có những đặc điểm sau :

- Bề mặt chất hấp phụ rắn có những vết nứt, các góc các cạnh, những đỉnh nhọn, các tạp chất (nguyên tử lạ) ... thường tạo nên những trung tâm hấp phụ. Tại những trung tâm hấp phụ tồn tại lực hấp phụ, chúng là những lực hóa trị chưa bão hòa tạo ra trên bề mặt chất hấp phụ rắn một trường lực hấp phụ;

- Do các phần tử bị hấp phụ vào bề mặt rắn không tương tác nhau nên các trung tâm đã bị hấp phụ và chưa bị hấp phụ không ảnh hưởng lẫn nhau.

Giả sử có khí i nào đó ở áp xuất p bị hấp phụ trên bề mặt rắn S, và tạo với bề mặt rắn phức chất hấp phụ. Người ta thấy lượng chất khí bị hấp phụ tỷ lệ với bề mặt chất rắn được hấp phụ. Khi đạt cân bằng hấp phụ nghĩa là khi vận tốc hấp thụ bằng vận tốc nhả (khử hấp phụ). Lúc này ta có thể xác định được độ hấp phụ theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir cho sự hấp phụ đơn phân tử?

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}, \qquad (6.3)$$

trong đó a - độ hấp phụ ;

a_m - độ hấp phụ cực đại;

K - hằng số cân bằng hấp phụ ;

p - áp suất của khí i.

Còn đối với hỗn hợp có n chất khí bị hấp phụ trên bề mặt rắn. Người ta thấy khi đạt trạng thái cân bằng hấp phụ thì độ hấp phụ của mỗi khí vẫn tỷ lệ với áp suất riêng phần của nó trong hỗn hợp. Ta có phương trình Langmuir đối với hấp phụ khí i trong hỗn hợp có n khí :

$$a_i = a_m \frac{K_i p_i}{1 + \sum_1^i K_i p_i} . \qquad (6.4)$$

6.2.3. Sự hấp phụ chất tan trong dung dịch

Sự hấp phụ chất tan trong dung dịch nhờ bề mặt chất hấp phụ rắn là quá trình phức tạp. Chất tan bị hấp phụ có thể là

phân tử hay ion. Sự hấp phụ này chia ra : sự hấp phụ chất tan phân tử và sự hấp phụ chất tan ion (trường hợp dung dịch điện ly). Đặc điểm của quá trình hấp phụ này là sự hấp phụ hỗn hợp chất bị hấp phụ có thể là chất tan hay dung môi. Phương trình hấp phụ có thể sử dụng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (phương trình (6.3), nhưng thay p bằng nồng độ C.

Ở đây chúng ta quan tâm đến sự hấp phụ ion hay sự hấp phụ chất điện ly và chia ra : sự hấp phụ chọn lọc và sự hấp phụ trao đổi.

Sự hấp phụ chọn lọc : Có đặc điểm là bề mặt chất hấp phụ rắn chỉ hấp phụ các ion trong dung dịch có ở thành phần cấu tạo của bề mặt rắn, hoặc những ion đồng hình với nó. Ví dụ, chúng ta có nhân keo AgI gồm tập hợp hàng trăm hay hàng nghìn phân tử AgI, do có bề mặt riêng lớn nên nhân keo có khả năng hấp phụ. Nhưng nó chỉ hấp phụ ion Ag^+ hoặc I^- (tùy theo nồng độ của $AgNO_3$ hay KI có trong dung dịch). Còn nhân keo từ $Fe(OH)_3$, chúng chỉ hấp phụ ion Fe^{3+} hoặc OH^-.

Sự hấp phụ trao đổi : Chất hấp phụ rắn sẽ trao đổi với dung dịch ion cùng điện tích. Sự hấp phụ trao đổi có tính thuận nghịch và vận tốc trao đổi nhỏ. Hiện nay người ta chế tạo ra chất hấp phụ trao đổi như ionit, pecmutit dùng để lọc nước.

6.2.4. Sự hấp phụ trên bề mặt lỏng - khí. Chất hoạt động bề mặt

6.2.4.1. Chất hoạt động bề mặt

Nghiên cứu sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt lỏng - khí ta có trường hợp dung môi nguyên chất và dung dịch. Trong chất lỏng nguyên chất thì thành phần lớp bề mặt và trong lòng thể tích của nó như nhau. Còn với dung dịch xảy ra ba trường hợp sau :

- Sự phân bố chất tan không làm thay đổi sức căng bề mặt của dung môi ;
- Sự phân bố chất tan làm tăng sức căng bề mặt của dung môi;

– Sự phân bố chất tan làm giảm sức căng bề mặt của dung môi.

Nếu chất tan không tập trung trên lớp bề mặt mà chủ yếu ở trong lòng dung môi và làm tăng sức căng bề mặt của dung môi được gọi là chất không hoạt động bề mặt.

Nếu chất tan có khả năng tập trung trên bề mặt và làm giảm sức căng bề mặt dung môi gọi là chất hoạt động bề mặt. Ví dụ, đối với dung môi là nước, chất hoạt động bề mặt là chất gồm gốc là hydrocacbon không cực C_nH_n, và nhóm định chức có cực – COOH ; – NH_2, – NO_2, OH^-, v.v. Vậy chất hoạt tính bề mặt là những chất axit, bazơ hữu cơ, những dẫn xuất của halogen hay hợp chất nitro của chất thơm.

6.2.4.2. Phương trình hấp phụ Gibbs

Sự biến thiên nồng độ chất tan ở lớp bề mặt dung dịch gọi là sự hấp phụ ở bề mặt phân chia pha lỏng – khí.

Năm 1878 Gibbs đã thiết lập phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

$$a = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}, \qquad (6.5)$$

trong đó a – độ hấp phụ ở lớp bề mặt phân chia pha, mol/cm^2 ;

R – hằng số khí lý tưởng ;

C – nồng độ chất tan ;

$d\sigma$ – biến thiên sức căng bề mặt ;

dC – biến thiên nồng độ chất tan bề mặt.

Khi $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, sức căng bề mặt nghịch biến với C, có $a > 0$ và hấp phụ dương.

Khi $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, sức căng bề mặt đồng biến với C, có $a < 0$ và hấp phụ âm.

Khi $\frac{d\sigma}{dC} = 0$ thì $a = 0$, không có sự hấp phụ. Như vậy có thể dùng đại lượng $\frac{d\sigma}{dC}$ để đánh giá khả năng làm tăng, giảm sức căng bề mặt. Những chất tan làm giảm sức căng bề mặt là những chất hoạt động bề mặt như xà phòng, muối natri của những axit béo. Hay những phân tử có gốc hydrocacbon có số cacbon từ 15 đến 17 và nhóm phân cực –OH, –COH, $-NH_2$ v.v.

Năm 1908 Sipkovcki đã tìm ra quan hệ sức căng bề mặt của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ chất hoạt tính bề mặt theo phương trình :

$$\sigma_c = \sigma_o - A\ln(1 + BC), \qquad (6.6)$$

trong đó A, B – hằng số phụ thuộc bản chất của chất tan và dung môi ;

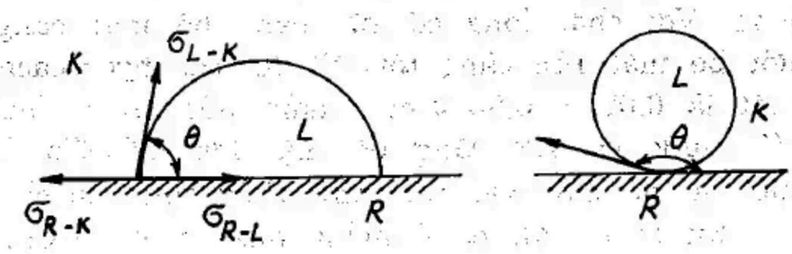
C – nồng độ chất tan.

Theo phương trình trên sức căng bề mặt sẽ giảm khi tăng C.

6.3. SỰ THẤM ƯỚT CHẤT LỎNG TRÊN BỀ MẶT RẮN

Hiện tượng pha rắn thấm ướt pha lỏng tương tự như hiện tượng hấp phụ và có liên quan đến sức căng bề mặt giữa các pha tiếp xúc.

Khi cho chất lỏng trên bề mặt pha rắn, nếu tương tác giữa phân tử chất lỏng và bề mặt rắn lớn thì chất lỏng sẽ lan rộng trên bề mặt rắn (hình 6.1). Khi chất lỏng và bề mặt rắn tương tác yếu hay không có tương tác thì giọt chất lỏng không lan rộng mà có sự



Hình 6.1. Sự thấm ướt không hoàn toàn và sự không thấm ướt

co tròn lại, nghĩa là không có sự thấm ướt. Quá trình thấm ướt chỉ xảy ra khi năng lượng tự do của hệ giảm xuống. Năng lượng tự do giảm nhiều thì sự thấm ướt càng tốt. Độ thấm ướt của chất lỏng được xác định bằng góc thấm ướt θ hoặc cos θ. Góc θ là góc hình thành giữa tiếp tuyến của giọt chất lỏng tại điểm tiếp xúc giữa ba pha rắn - lỏng - khí của bề mặt pha rắn (hình 6.1).

Bây giờ chúng ta xét quan hệ giữa góc θ hay cosθ với sức căng bề mặt giữa các pha tiếp xúc. Khi có sự thấm ướt, phần tử trong giọt chất lỏng có xu hướng lan trên bề mặt pha rắn, chúng thay thế bề mặt rắn - khí có sức căng bề mặt lớn, bằng bề mặt rắn - lỏng có sức căng bề mặt nhỏ hơn. Vậy hệ có xu hướng giảm sức căng bề mặt khi cân bằng thấm ướt được thiết lập. Tại điểm tiếp xúc ba pha ta có : .

$$\sigma_{R-K} = \sigma_{R-L} + \sigma_{L-K}\cos\theta \ ,$$

suy ra

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{R-K} - \sigma_{R-L}}{\sigma_{L-K}} \ , \qquad (6.7)$$

trong đó σ_{R-K} - sức căng bề mặt pha rắn - khí ;

σ_{R-L} - sức căng bề mặt pha rắn - lỏng ;

σ_{L-K} sức căng bề mặt pha lỏng - khí .

Do $0 < \theta \leqslant 180^{o}$ ta có $-1 \leqslant \cos\theta \leqslant 1$.

Chất lỏng sẽ thấm ướt hoàn toàn khi $\theta = 0$ và $\cos\theta = 1$. Như vậy $\cos\theta$ càng lớn chất lỏng thấm ướt pha rắn càng tốt.

Những chất rắn có bề mặt thấm ướt tốt ($\cos\theta > 0$) gọi là chất ưa lỏng. Còn những chất rắn có $\cos\theta < 0$ gọi là chất kỵ lỏng. Với chất lỏng có sức căng bề mặt càng nhỏ thì sẽ thấm ướt bề mặt rắn càng tốt. Ví dụ, các hydrocacbon có sức căng bề mặt là 0,02 - 0,03 $J.m^{-2}$ thấm ướt tất cả bề mặt các vật rắn. Với nước có sức căng bề mặt lớn 0,07275 $J.m^{-2}$ chỉ thấm ướt một số bề mặt vật rắn như thủy tinh, thạch anh, v.v.

Sự thấm ướt có ý nghĩa quan trọng trong thực tế kỹ thuật, thường được ứng dụng trong công việc tuyển quặng, bảo vệ dung dịch keo, trong kỹ nghệ nhuộm và chế tạo nhũ tương nhựa đường.

6.4. CÁC HỆ PHÂN TÁN. DUNG DỊCH KEO

6.4.1. Các hệ thống phân tán

Một chất hay một số chất có thể phân chia thành những hạt nhỏ và đem phân chia đều trong các chất khác, ta có hệ phân tán. Chất phân chia gọi là chất phân tán, chất còn lại được gọi là môi trường phân tán.

Chúng ta có thể phân loại hệ thống phân tán theo trạng thái tập hợp của chất phân tán và môi trường phân tán. Có chín loại hệ phân tán.

Nếu môi trường là khí, chất phân tán là khí, lỏng, rắn, có ba hệ :

- Hỗn hợp khí - khí, ký hiệu là K/K ;
- Hệ sương mù lỏng - khí, ký hiệu là L/K ;
- Hệ khói bụi rắn - khí, ký hiệu là R/K ;

Nếu môi trường là lỏng, chất phân tán là khí, lỏng, rắn, có ba hệ :

- Hệ bọt khí - lỏng, ký hiệu là K/L ;
- Hệ nhũ tương lỏng - lỏng, ký hiệu là L/L ;
- Hệ huyền phù rắn - lỏng, ký hiệu là R/L.

Nếu môi trường là rắn, chất phân tán là khí, lỏng, rắn, có ba hệ.

- Hệ khí - rắn, ký hiệu là K/R ;
- Hệ nhũ tương lỏng - rắn, ký hiệu là L/R ;
- Hệ hợp kim, hỗn hợp các khoáng rắn - rắn, ký hiệu là R/R.

Cũng có thể phân chia hệ phân tán theo kích thước hạt phân tán. Độ phân tán là biểu thị mức độ chia nhỏ chất phân tán trong môi trường phân tán.

Độ phân tán : $$d = \frac{1}{a}$$

a - kích thước hạt phân tán, nếu hạt phân tán là hình cầu thì $a = 2r$.

Có thể biểu thị độ phân tán bằng bề mặt riêng :

$$S_r = \frac{S}{V}$$

S – tổng bề mặt của mọi hạt phân tán ;

V – thể tích các hạt phân tán, m^3

Dựa vào kích thước hạt phân tán có thể phân chia hệ thành :

- Hệ phân tán thô khi $a > 10^{-5}$ m ;
- Hệ phân tán mịn khi $a = 10^{-7} - 10^{-5}$ m ;
- Dung dịch keo khi $a = 10^{-9} - 10^{-7}$ m ;
- Dung dịch phân tử, ion khi $a = 10^{-10} - 10^{-9}$ m.

Có thể căn cứ vào tương tác giữa chất phân tán và môi trường phân tán chia thành : hệ ưa lưu và hệ ghét lưu. Đối với dung môi là nước gọi là hệ ưa nước hay ghét nước. Ví dụ, keo giêlatin, gôm arabic là hệ ưa lưu, còn keo kim loại và sunfua của kim loại là hệ ghét lưu. Hệ lưỡng tính gồm các keo oxyt, hydroxyt như SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, v.v.

Trong phần này chúng ta quan tâm nhiều đến dung dịch keo mà có môi trường phân tán là nước.

6.4.2. Các phương pháp điều chế dung dịch keo

Hạt keo có kích thước hạt từ 10^{-9} đến 10^{-7}m là hệ có kích thước nằm giữa hệ phân tán thô và dung dịch phân tử và ion do đó có những phương pháp điều chế sau.

6.4.2.1. Phương pháp phân tán

Để có dung dịch keo dùng lực cơ học (xay, nghiền), bằng sóng siêu âm, năng lượng điện, hoặc phương pháp pepti (các phương pháp này tiêu tốn năng lượng). Khí phân tán chất tan trong hệ, để có hệ bền cần có mặt thêm chất thứ ba, thường là chất hoạt tính bề mặt hay chất nhũ hóa. Những chất này làm giảm sức căng bề mặt cao của môi trường phân tán hoặc hấp phụ vào khe nứt gây lực phá vỡ trạng thái tập hợp của chất tan, hay hấp phụ lên bề mặt hạt chất kết dính, ngăn cản sự kết

dính trở lại của hạt phân tán. Ví dụ, người ta cho muối ligno sunfonat là chất hoạt tính bề mặt ưa nước vào hệ ximăng nước làm kéo dài thời gian đông đặc của hồ ximăng chống lại sự keo tụ của hồ ximăng.

6.4.2.2. Phương pháp ngưng tụ

Có thể thực hiện bằng cách thay đổi dung môi hoặc làm giảm độ tan của chất phân tán, hay thực hiện phản ứng trao đổi hay oxy hóa - khử để tạo sự kết tủa hạt keo. Ví dụ, các phản ứng kết tủa sau tạo ra keo lưu huỳnh và keo bạc clorua :

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 = S\downarrow + H_2O,$$

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3.$$

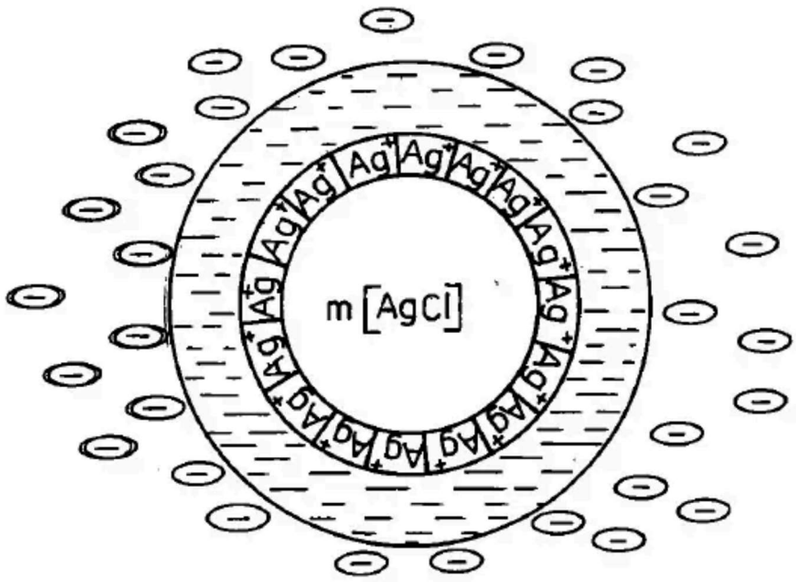
Dung dịch keo lưu huỳnh cũng có thể điều chế bằng cách cho thêm nước vào dung dịch lưu huỳnh tan nhiều trong rượu. Độ tan của lưu huỳnh trong nước nhỏ nên nó kết tủa thành hạt keo.

6.5. CẤU TẠO CỦA HẠT KEO. TÍNH BỀN CỦA HẠT KEO

6.5.1. Cấu tạo của hạt keo

Hạt keo có cấu tạo rất phức tạp, ở giữa có nhân keo, bao gồm tập hợp hàng trăm hoặc hàng nghìn phân tử. Bề mặt riêng của nhân keo rất lớn nên nhân keo có khả năng hấp phụ mạnh và hấp phụ chọn lọc những ion có trong thành phần nhân hạt keo ... Tùy theo loại ion hấp phụ ta sẽ thụ được keo âm hoặc dương. Lúc đó nhân keo và lớp ion kế sát mang điện và hút những ion ngược dấu bao quanh (sinh ra lớp đối ion) tạo thành hạt keo. ngoài ra hạt keo còn hút những ion ngược dấu ở xa hơn (sinh ra lớp khuếch tán) tạo ra misen keo - misen keo trung hòa điện. Ví dụ, ta có phản ứng trao đổi giữa hai dung dịch :

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$



Hình 6.2. Sơ đồ cấu tạo misen keo bạc clorua

Tập hợp các phân tử AgCl tạo thành nhân keo. Giả sử trong dung dịch dư ion Ag^+ (do nồng độ $AgNO_3$ lớn hơn nồng độ NaCl) chúng sẽ tạo hạt keo dương (hình 6.2) :

$$\underbrace{\underbrace{\{\underbrace{m[AgCl]}_{\text{nhân keo}}\ \underbrace{nAg^+\ (n-x)NO_3^-}_{\text{lớp hấp phụ}}\}^{+x}}_{\text{hạt keo}}\ xNO_3^-}_{\text{misen keo}}$$

Nếu nồng độ NaCl lớn hơn nồng độ $AgNO_3$ ta có keo âm có cấu trúc misen :

$$\{m[AgI]\ nCl^-\ (n-x)Na^+\}^{-x}\ xNa^+.$$

Với phản ứng oxy hóa - khử sau :

$$H_2S + O_2 = S\downarrow + H_2O,$$

ta có keo có cấu trúc misen :

$$\{m\{S\}\ nHS^-\ (n-x)H^+\}\ xH^+.$$

Trường hợp phản ứng thủy phân sau :

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl,$$

ta có keo có cấu trúc misen :

$$\left\{m[Fe(OH)_3]\ nFe^{+3}\ (3n - x)Cl^-\right\}\ xCl^-$$

6.5.2. Tính bền của hạt keo

Với keo ghét lưu, các hạt keo mang điện cùng dấu có thể đẩy nhau bằng lực hút tĩnh điện khi va chạm và không bị dính kết lại do đó hệ keo bền vững, còn đối với keo ưa lưu (ưa nước), độ bền của hạt keo, phụ thuộc vào lớp vỏ sonvat (hoặc hydrat).

Yếu tố chuyển động nhiệt của hệ keo cũng làm tăng thêm tính bền của hệ keo. Độ bền của hệ keo phụ thuộc vào bản chất chất phân tán, độ phân tán, dung môi, sự có mặt của các chất làm bền như chất hoạt động bề mặt, nồng độ hạt phân tán và nhiệt độ.

6.5.3. Sự đông tụ của keo và pepti hóa

Hệ keo có bề mặt riêng rất lớn, về mặt nhiệt động hệ này không bền.

6.5.3.1. Sự đông tụ

Hiện tượng các hạt keo dính kết lại với nhau và tạo thành kết quả gọi là sự đông tụ keo. do hạt keo mang điện nên khi thêm chất điện ly vào dung dịch keo, nếu nồng độ chất điện ly vượt qua ngưỡng nào đó gây sự tăng nồng độ ion trong dung dịch, đẩy ion nghịch ở vỏ khuếch tán đi vào lớp hấp phụ của hạt keo, làm giảm điện tích hạt keo, giảm lực đẩy, gây nên sự đông tụ. Ngoài ra còn có thể gây nên sự đông tụ keo bằng cách cho vào dung dịch keo những loại keo nghịch dấu hoặc đốt nóng dung dịch keo, làm giảm lớp hấp phụ vào nhân keo. Ví dụ, sự đông tụ keo đất sét, cát ở cửa sông khi gặp biển gây nên các bãi bồi, hay các hạt keo sét trong nước sông có thể kết tủa bằng phèn nhôm.

6.5.3.2. Sự pepti hóa

Sự pepti hóa là quá trình ngược lại với sự đông tụ. Có thể xảy ra sự pepti hóa khi các sản phẩm đông tụ tiếp xúc với dung

dịch điện ly được đưa vào ; khi này các hạt keo lại hấp phụ chọn lọc các ion và chúng tích điện lại, lực kết dính yếu đi, lực khuếch tán tăng, dẫn tới sự phân bố lại các hạt keo và dung dịch keo được tái tạo.

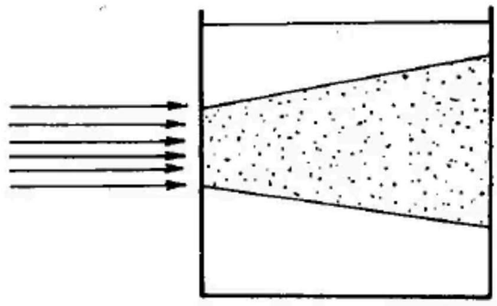
Sự pepti hóa với dung dịch keo đông tụ còn thực hiện bằng cách đưa thêm vào dung dịch chất hoạt động bề mặt. Chúng được hấp phụ vào bề mặt hạt keo, tạo ra bề mặt có lớp sonvat và sau đó do chuyển động nhiệt, các phần tử bị tách ra và tạo thành hệ keo bền vững. Chất hoạt tính có thể sử dụng là lignin – natri sufonat, xà phòng, alizarin, v.v. Sự pepti hóa chỉ có thể thực hiện được đối với những kết tủa keo vừa mới hình thành.

6.6. CÁC TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH KEO

6.6.1. Tính chất quang học của dung dịch keo

a) Thí nghiệm của Tyndan (năm 1869)

Chiếu chùm tia sáng vào dung dịch keo ta thấy xuất hiện vùng ánh sáng mờ đục trong dung dịch keo có dạng hình nón (hình 6.3). Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng Tyndan.



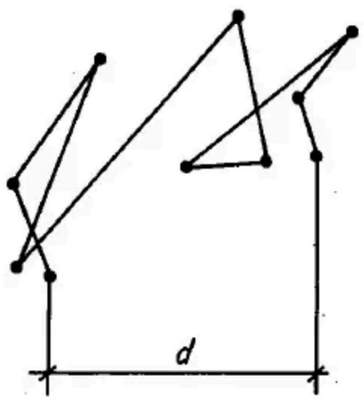
Hình 6.3. Hiệu ứng Tyndan

b) Nguyên nhân của hiện tượng này được giải thích do hạt keo có kích thước hạt nhất định, lớn hơn rất nhiều so với kích thước phân tử . Khi chiếu sáng, các hạt keo sẽ khuếch tán ánh sáng đi mọi phương. Lúc này hạt keo trở thành nguồn sáng thứ cấp "điểm sáng".

6.6.2. Chuyển động Brown của hạt keo

Khi dùng kính siêu hiển vi quan sát dung dịch keo ta thấy các điểm sáng chuyển động hỗn loạn. Đó là chuyển động Brown của hạt keo.

Nguyên nhân chuyển động Brown của các hạt keo là do chuyển động nhiệt của các phân tử dung môi gây nên chuyển động nhiệt của các hạt keo. Chuyển động của các phần tử môi trường là hỗn loạn dẫn đến .chuyển động của các hạt keo cũng luôn luôn thay đổi vận tốc và hướng. Độ dời trung bình của hạt keo là *d* (hình 6.4). Chuyển động Brown có tác dụng làm cho hạt keo phân bố đồng đều trong thể tích.



Hình 6.4. Chuyển động Brown của hạt keo

6.6.3. Sự sa lắng của hạt keo

Trong dung dịch keo do hạt keo có kích thước nhất định, dẫn đến hạt keo có một khối lượng nào đó và chịu tác động của lực trọng trường gây cho hạt keo sự sa lắng. Còn sự khuếch tán và chuyển động Brown có khuynh hướng làm cho hạt keo phân bố đều trong thể tích hệ. Khi có sự cân bằng giữa lực khuếch tán chuyển động Brown và sự sa lắng thì trong hệ keo có sự phân bố hạt keo trong hệ một cách ổn định.

Nếu coi đặc trưng về lượng cho sự sa lắng là vận tốc dòng sa lắng v_{sl}, còn đặc trưng về lượng cho sự khuếch tán và chuyển động Brown là vận tốc dòng khuếch tán v_{kt} ta thấy :

- nếu $v_{sl} > v_{kt}$ thì hạt keo bị sa lắng ;
- nếu $v_{sl} < v_{kt}$ hạt keo được phân bố đều trong thể tích của hệ ;
- nếu $v_{sl} = v_{kt}$ hệ nằm ở trạng thái cân bằng động học hoặc cân bằng sa lắng.

6.6.4. Hiện tượng điện di

Khi đặt dung dịch keo vào trong điện trường dưới tác dụng của điện trường hạt keo chuyển về phía của điện cực trái dấu,

còn dung môi có chứa các ion ở lớp khuếch tán chuyển về phía điện cực kia. Dưới tác động của điện trường, pha này chuyển động tương đối với pha kia, điều này có nghĩa hai pha tích điện ngược dấu nhau. Hiện tượng pha rắn dịch chuyển tương đối với pha lỏng gọi là hiện tượng điện chuyển hay điện di.

6.7. HUYỀN PHÙ VÀ NHŨ TƯƠNG

6.7.1 Huyền phù và nhũ tương thuộc loại hệ phân tán thô

Huyền phù là hệ phân tán của rắn trong lỏng, kích thước hạt rắn trong huyền phù là loại hạt thô ($d > 10^{-5}$m).

Huyền phù có các tính chất như chuyển động Brown yếu và hầu như không khuếch tán, dễ bị sa lắng. Nó không khuếch tán ánh sáng như dung dịch keo.

Hệ này kém bền do tính bền động học của nó nhỏ. Muốn cho huyền phù bền người ta thường thêm vào nó chất cao phân tử hay chất hoạt động bề mặt.

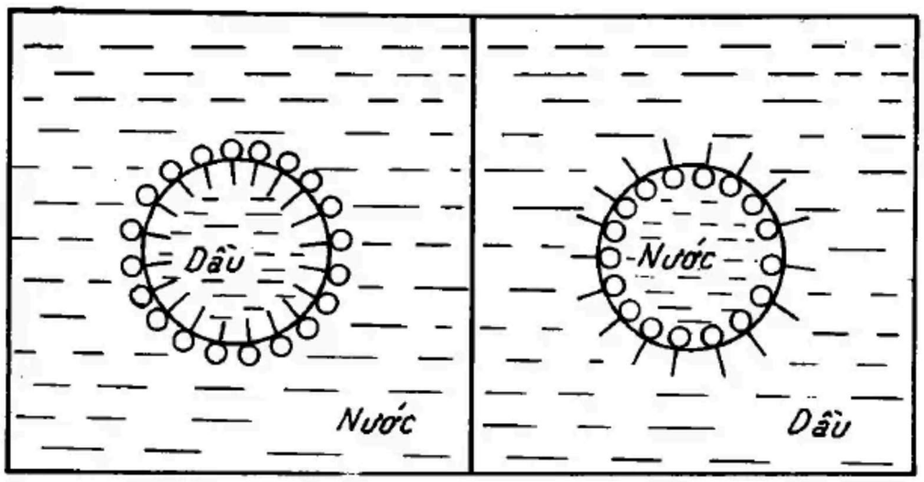
6.7.2. Nhũ tương

Nhũ tương là hệ phân tán có phần tử phân tán là lỏng và dung môi là lỏng.

Nhũ tương lỏng – lỏng là hệ có hai pha lỏng có cấu tạo khác nhau. Nhũ tương có loại loãng và đặc và được giới hạn bởi phần trăm pha bị phân tán trong môi trường phân tán. Với nhũ tương đặc giới hạn pha bị phân tán đến 74%, nhũ tương loãng có thể từ 0,1 đến 2% tùy thuộc bản chất hai pha. Với nhũ tương đậm đặc cần phải có chất nhũ hóa bảo vệ. Ví dụ, nếu lắc dầu hỏa với nước thu được nhũ tương dầu nước (D/N). Nếu dùng lượng lớn dầu lượng nước nhỏ, thu được nhũ tương nghịch (N/D).

Nhũ tương là hệ dị thể không bền nhiệt động, các giọt nhũ tương dễ kết hợp với nhau để tạo thành hai pha lỏng bền hơn.

Muốn tăng thời gian sống của nhũ tương phải đưa vào chất nhũ hóa thích hợp. Chất nhũ hóa có thể là chất hoạt tính bề mặt như xà phòng hoặc các chất nhũ hóa rắn như muội than hay bột đất sét, thạch cao, v.v.



Hình 6.5. Nhũ tương dầu nước và nước dầu, chất nhũ hóa là chất hoạt động bề mặt

Chất nhũ hóa là chất hoạt động bề mặt dễ hấp phụ lên giọt dầu hoặc nước chống lại sự dính lại với nhau của những giọt lỏng và làm cho giọt lỏng thành cùng dấu điện tích đẩy nhau (hình 6.5). Việc điều chế nhũ tương cần chú ý đặc tính của nhũ tương là sự đảo pha. Sự đảo pha là sự chuyển tương hỗ của hai loại nhũ tương. Ví dụ, có nhũ tương dầu nước (D/N) với chất nhũ hóa natri oleat, nếu ta khuấy mạnh và đưa thêm vào muối canxi clorua sẽ thu được nhũ tương nước dầu (N/D). Nhũ tương được ứng dụng trong công nghiệp dược phẩm, thực phẩm, sơn thuốc nhuộm, và trong giao thông v.v.

BÀI TẬP

1) Than hoạt tính có bề mặt riêng là 1000 m^2/ml. Tính thể tích NH_3 (ở 0^oC và 1 atm) bị hấp phụ lên 10 ml than hoạt tính đó trong trường hợp giới hạn (nghĩa là phủ hoàn toàn bề mặt than bằng một lớp đơn phân tử NH_3). Coi phân tử NH_3 là hình cầu có diện tích xung quanh là 36 Å.

2) Keo thủy ngân gồm các hạt cầu có bán kính 6.10^{-6} cm. Hỏi bề mặt tổng cộng của hệ keo tạo thành từ 0,5 cm^3 thủy ngân.

3) Keo bạc bromua nhận được bằng cách trộn những thể tích bằng nhau của dung dịch KBr 0,008 M và dung dịch $AgNO_3$ 0,0096 M. Hãy xác định cấu trúc của mixen keo.

4) Kết tủa $Al(OH)_3$ mới lắng được gạn ra và xử lý bằng dung dịch HCl không đủ hòa tan hoàn toàn, do vậy tạo thành dung dịch keo $Al(OH)_3$. Hãy viết cấu tạo của mixen keo này.

CHƯƠNG VII

CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

7.1. PIN VÀ SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

7.1.1. Cấu tạo và hoạt động của pin

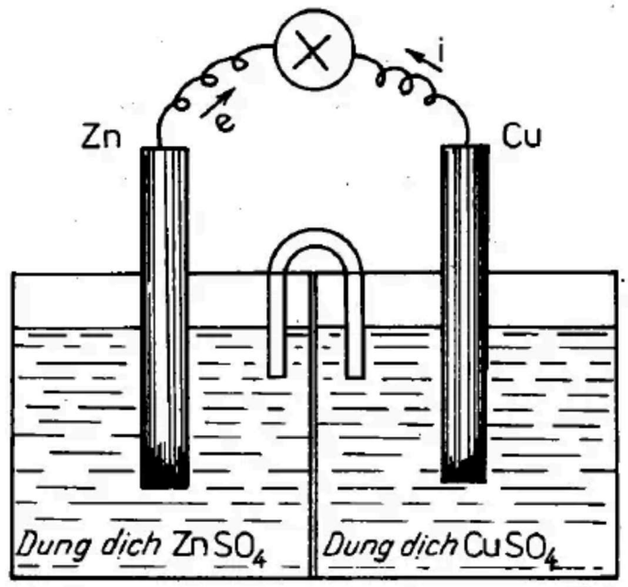
Chúng ta nghiên cứu pin kẽm – đồng có cấu tạo sau :

– Thanh kẽm (Zn), nhúng trong dung dịch kẽm sunfat gọi là điện cực kẽm ;

– Thanh đồng nhúng trong dung dịch đồng sunfat gọi là điện cực đồng.

Nối hai dung dịch bằng cầu dung dịch điện ly đậm đặc, cầu nối giữa hai dung dịch là ống thủy tinh có dạng chữ U để ngược, trong chứa dung dịch điện ly NH_4NO_3 hay KCl.

Nối hai điện cực bằng dây dẫn kim loại có bóng đèn A ta thấy bóng đèn sáng (hình 7.1).



Hình 7.1. Pin Daniell– Jacobi

Ta có pin Daniell – Jacobi với sơ đồ:

$$(-)\ Zn|\ ZnSO_4||\ CuSO_4|Cu(+).$$

Người ta quy ước đặt cực âm ở bên trái sơ đồ và cực dương ở bên phải. Khi pin hoạt động ở cực âm có quá trình oxy hóa:

$$Zn - 2e = Zn^{2+}.$$

Ở cực dương có quá trình khử:

$$Cu^{+2} + 2e = Cu.$$

Phản ứng oxy hóa – khử tổng cộng:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu.$$

Vậy pin hoạt động sinh ra dòng điện i làm sáng bóng đèn do có phản ứng oxy hóa – khử. Năng lượng của phản ứng oxy hóa – khử nhờ có thiết bị như trên đã chuyển hóa năng thành điện năng, sinh công hữu ích.

Nếu ta nhúng thanh kẽm vào dung dịch đồng sunfat có phản ứng:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu;\ \Delta G$$

và

$$\Delta G = -50710\ \text{cal/mol}.$$

Năng lượng phản ứng rất lớn nhưng không sinh dòng điện được. Muốn sinh ra dòng điện cần phải thực hiện phản ứng trên hai điện cực riêng có cấu tạo như pin kẽm – đồng.

7.1.2. Sức điện động của pin

Nếu thực hiện phản ứng oxy hóa – khử của pin Zn – Cu ở điều kiện thuận nghịch và đo được hiệu số điện thế giữa hai điện cực khi pin hoạt động, thì hiệu số điện thế này chính là sức điện động của pin.

Gọi điện thế điện cực kẽm là E_- và điện thế điện cực đồng là E_+.

Ta có sức điện động của pin :

$$E = E_+ - E_- \qquad (7.1)$$

Ta có thể tính toán sức điện động của pin. Biết phản ứng tổng cộng của pin là :

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu .$$

Trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động p và T không đổi, biến thiên entanpi tự do ΔG của phản ứng được tính như sau :

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT\ln \frac{a_{Zn^{2+}}\, a_{Cu}}{a_{Zn}\, a_{Cu^{2+}}} .$$

Hoạt độ của chất nguyên chất $a_{Zn} = a_{Cu} = 1$, nên :

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} . \qquad (7.2)$$

Biến thiên entanpi tự do của hệ phản ứng bằng công hữu ích cực đại mà pin trên thực hiện và có

$$A_{max} = -\Delta G = nEF = 2EF, \qquad (7.3)$$

trong đó F – số Faraday, $F = 96500$;

n – số electron trao đổi trong phản ứng, ở đây $n = 2$;

E – hiệu số điện thế lớn nhất của hai điện cực kẽm và đồng.

Ta có $$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G}{2F} .$$

Thay giá trị ΔG vào ta có :

$$E = -\frac{\Delta G^{o}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} .$$

Ta đặt $-\frac{\Delta G^{o}}{2F} = E^{o}$ thì : $E = E^{o} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$. (7.4)

Công thức (7.4) là biểu thức toán học của định luật Nernst để tính sức điện động của pin kẽm – đồng.

Với phản ứng tổng quát :

$$Me_1 + Me_2^{n+} = Me_1^{n+} + Me_2 .$$

Ở điều kiện thuận nghịch nhiệt động ; T = const, p = const ta có pin :

$$(-)\ Me_1|Me_1^{+n}||Me_2^{+n}|Me_2^{(+)}\ ,$$

và sức điện động của pin tương ứng :

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me_1^{n+}}}{a_{Me_2^{n+}}} .$$

Ở $T^o = 298^oK$ và $p = 1$ atm

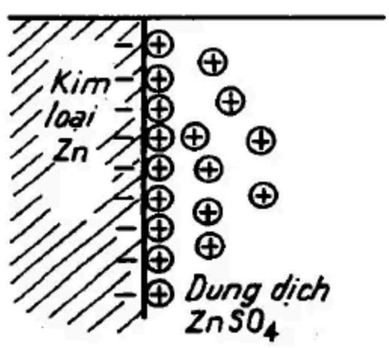
$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Me_1^{n+}}}{a_{Me_2^{n+}}} . \qquad (7.5)$$

Công thức (7.5) là phương trình Nernst tính sức điện động của pin có dạng tương tự như pin kẽm – đồng.

7.2. SỰ PHÁT SINH ĐIỆN THẾ TRÊN BỀ MẶT PHÂN CHIA PHA. THẾ ĐIỆN CỰC

7.2.1. Sự phát sinh điện thế trên bề mặt phân chia pha

Khi nhúng một thanh kim loại vào nước nguyên chất, là chất mà phân tử có độ phân cực lớn, dưới tác dụng của phân tử nước, một số ion kim loại tách ra khỏi bề mặt, khuếch tán vào môi trường lỏng ở dạng ion hydrat



Hình 7.2. Sự hình thành lớp điện tích kép khi nhúng thanh kim loại vào dung dịch muối của nó

$$Me - ne + mH_2O \rightleftharpoons Me^{+n}mH_2O.$$

Các electron còn lại trên thanh kim loại vì thế thanh kim loại tích điện âm và dung dịch tích điện dương. Trên bề mặt lớp

tiếp xúc lỏng rắn hình thành lớp điện tích kép (hình 7.2). Thế hiệu của lớp điện tích kép sẽ đạt một giá trị nào đó khi trên bề mặt tiếp xúc lỏng rắn hình thành cân bằng động :

$$Me + mH_2O \rightleftharpoons Me^{+n}mH_2O + ne.$$

Thế hiệu này phụ thuộc bản chất thanh kim loại, bản chất dung môi, nồng độ kim loại và nhiệt độ.

Trong trường hợp thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó thì thế hiệu lớp điện tích kép xuất hiện trên bề mặt tiếp xúc lỏng rắn có thể bao gồm hai thành phần: thế hấp phụ E_{hp} và thế khuếch tán E_{kt}.

Khi dung dịch đậm đặc thì $E_{kt} = 0$ và $E = E_{hp}$.

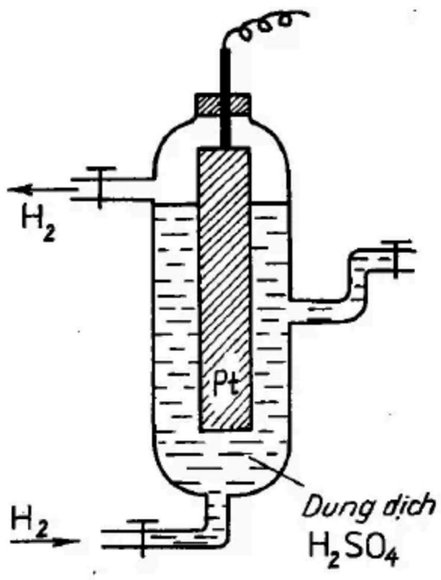
Khi dung dịch khá loãng thì $E_{hp} = 0$ và $E = E_{kt}$.

7.2.2. Thế điện cực

Trong thực tế người ta không xác định được giá trị tuyệt đối điện thế các thế điện cực. Để thuận tiện cho tính toán và theo sự thỏa thuận quốc tế người ta đã xây dựng thang điện thế hydro. Theo thang này điện cực hydro được chọn là điện cực chuẩn và thế của điện cực hydro chuẩn ở điều kiện $p = 1$ atm và $a_{H^+} = 1$ ion gam/lit ở mọi nhiệt độ đều bằng không:

$$E^o_{2H^+/H_2} = 0$$

Muốn xác định thế điện cực của một điện cực nào đó thì người ta ghép điện cực đó với điện cực hydro tiêu chuẩn thành một pin và sức điện động của pin tương ứng thế điện cực cần đo. Cấu tạo của điện cực hydro vẽ ở hình 7.3. Gồm một tấm platin có phủ muội platin, nhúng trong dung dịch chứa ion



Hình 7.3. Điện cực hydro

H^+. Cho một luồng khí hydro tinh khiết có áp suất không đổi 1 atm chạy liên tục qua bề mặt điện cực.

Ký hiệu của điện cực hydro (Pt) $H_2|2H^+$.

Khi p = 1 atm; a_H = 1 ion gam/l có $E^o_{2H^+/H_2} = 0$

Ví dụ, sử dụng điện cực hydro để xác định thế điện cực của kẽm. Ta thành lập pin :

$$(-)Zn\ |Zn^{+2}||2H^+|H_2(Pt)(+).$$

Khi cho $a_{Zn^{2+}} = 1$ ta có sức điện động của pin :

$$E = E_+ - E_- = E^o_{2H^+/H_2} - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}763\ V$$

Thay giá trị thế điện cực của điện cực chuẩn vào ta có:

$$E = 0 - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}763\ V,$$

vậy

$$E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V.$$

Thế điện cực tiêu chuẩn của kẽm cũng chính là sức điện động của pin nhưng ngược dấu.

Tương tự thế điện cực của đồng cũng được xác định theo pin, ở đây kim loại đồng kém hoạt động hơn hydro, lúc này điện cực hydro là điện cực âm:

$$(-)\ Pt\ H_2|\ 2H^+||Cu^{+2}|Cu(+)$$

Sức điện động của pin ở $a_{Cu^{2+}} = 1$

$$E = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{2H^+/H_2} = 0{,}337\ V,$$

$$E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337\ V.$$

7.2.3. Phương trình Nernst tính thế điện cực loại I

Điện cực loại I là điện cực gồm thanh kim loại nhúng vào trong dung dịch của muối kim loại đó. Để thuận tiện cho tính toán chúng ta quy ước phản ứng xảy ra trên cực được viết theo chiều kết hợp điện tử :

$$Me^{+n} + ne \rightleftharpoons Me$$

Trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động T = const, p = const, ta có:

$$A' = -\Delta G = \sum n_i \mu_i = nE_i F$$

trong đó n_i – hệ số tỉ lượng trong phản ứng điện cực.

Biến thiên thế đẳng áp của phản ứng trên điện cực triển khai thành:

$$\Delta G = \mu_{Me} - \mu_{Me^{n+}} - n\mu_e.$$

Ta cũng có: $$E_{Me^{n+}/Me} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

tức là:

$$E_{Me^{n+}/Me} = \frac{\mu_{Me^{n+}} + n\mu_e - \mu_{Me}}{nF} \qquad (7.6)$$

Đồng thời có: $\mu_{Me} = \mu^o_{Me}$ và $n\mu_e = n\mu^o_e$ (vì $a_{Me} = 1$ và $a_e = 1$) và $\mu_{Me^{n+}} = \mu^o_{Me^{n+}} + RT\ln a_{Me^{n+}}$.

Thay vào biểu thức (7.6), có :

$$E_{Me^{n+}/Me} = \frac{\mu^o_{Me^{n+}} + n\mu^o_e - \mu^o_{Me}}{nF} + \frac{RT}{nF}\ln a_{Me^{n+}}$$

Đặt $E^o_{Me^{n+}/Me} = \dfrac{\mu^o_{Me^{n+}} + n\mu^o_e - \mu^o_{Me}}{nF}$, thì có:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^o_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF}\lg a_{Me^{n+}} \qquad (7.7)$$

Phương trình (7.7) là phương trình Nernst tính thế điện cực của điện cực loại I.

Ở điều kiện p = 1 atm, T = 298°K:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^o_{Me^{n+}/Me} + \frac{0{,}059}{n}\lg a_{Me^{n+}} \qquad (7.8)$$

7.2.4 Thế điện cực tiêu chuẩn

Từ công thức (7.8) tính thế điện cực cho thấy: thế điện cực là đặc trưng điện hóa cơ bản của kim loại, nó phụ thuộc vào bản chất kim loại, bản chất dung môi, nhiệt độ và nồng độ (hay hoạt độ) của ion kim loại.

Để tiện việc so sánh, người ta đưa ra thế điện cực tiêu chuẩn. Thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại là sức điện đông của pin được thành lập bởi điện cực hydro tiêu chuẩn và điện cực kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó có hoạt độ của ion kim loại bằng 1 ($a_{Me^{n+}} = 1$ ion gam/lít). Còn thế điện cực tiêu chuẩn của một cặp oxy hóa - khử là sức điện động của pin tạo bởi điện cực hydro tiêu chuẩn và điện cực platin nhúng vào trong dung dịch chứa một cặp oxy hóa - khử mà hoạt độ mỗi loại bằng 1 ion gam/lít.

Bảng thế điện cực tiêu chuẩn của các kim loại và các cặp chất oxy hóa - khử được trình bày ở bảng PL.5, trong phần Phụ lục.

Trong bảng ghi quá trình phản ứng ở điện cực là quá trình khử và giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực nào càng nhỏ thì kim loại hoạt động càng mạnh hay là dạng khử của cặp oxy hóa - khử hoạt động mạnh, dạng oxy hóa hoạt động yếu và ngược lại.

7.3. CÁC LOẠI ĐIỆN CỰC

7.3.1. Điện cực loại I

Điện cực loại I bao gồm các điện cực kim loại, điện cực khí. Điện cực hoạt động bằng cách trao đổi ion cùng tên của điện cực với dung dịch. Thế điện cực loại I phụ thuộc vào hoạt độ, ion, nhiệt độ và tính theo phương trình :

$$E = E^{o} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

Ví dụ:

- Điện cực kẽm:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

- Điện cực hydro:

$$E_{2H^+/H_2} = E^{o}_{2H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}}$$

$$E^{o}_{2H^+/H_2} = 0 \text{ và ở } 298^{o}K,$$

ta có: $E^{o}_{2H^+/H_2} = 0{,}059 \lg a_{H^+} - 0{,}0295 \lg p_{H_2}$

hay $E^{o}_{2H^+/H_2} = -0{,}059 \text{ pH} - 0{,}0295 \lg p_{H_2}$

7.3.2. Điện cực loại II

Cấu tạo gồm thanh kim loại, được phủ một lớp muối (hoặc oxyt) ít tan của kim loại đó. Nó được nhúng trong dung dịch muối dễ tan nhưng có cùng anion với muối khó tan.

Ví dụ:

Ag|AgCl|KCl	điện cực bạc
Hg|Hg_2Cl_2|KCl	điện cực calomen
Hg|HgO|KOH	điện cực thủy ngân oxyt

Phản ứng xảy ra ở điện cực calomen :

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons Hg_2 + 2Cl^-,$$

và thế điện cực có thể xác định theo công thức sau:

$$E_{Hg} = E^{o}_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

Vì Hg_2Cl_2 là muối ít tan, có tích số tan :

$$T_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg_2^{2+}} \, a^2_{Cl^-}$$

nên

$$a_{Hg_2^{2+}} = \frac{T_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Cl^-}}$$

Thay giá trị $a_{Hg_2^{2+}}$ vào biểu thức trên, ta có:

$$E_{Hg} = E^o_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln T_{Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Cl^-}$$

Khi T = const thì $T_{Hg_2Cl_2}$ = const, nên đặt:

$$E^o_{cal} = E^o_{Hg_2} + \frac{RT}{2F} \ln T_{Hg_2Cl_2} = E^o_{Hg}$$

Ta có $$E_{Hg_2} = E^o_{cal} - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Cl^-}$$

Tổng quát trường hợp điện cực loại II :

$$Me|MeX,\ X^-$$

Phương trình phản ứng :

$$MeX + e \rightleftharpoons Me + X^-.$$

thì công thức tính thế điện cực là:

$$E_{Me} = E^o_{Me} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$$

Ví dụ, điện cực bạc Ag|AgCl, KCl:

$$E_{Ag} = E^o_{Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$$

hay ở $T = 298^oK$ thì $E_{Ag} = E^o_{Ag} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}$

7.3.3. Điện cực oxy hóa - khử

Điện cực oxy hóa - khử được tạo thành từ thanh kim loại trơ nhúng vào trong dung dịch có cặp oxy hóa - khử liên hợp.

Ví dụ:

(Pt) $FeCl_3|FeCl_2$

phản ứng điện cực $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

(Pt) $SnCl_4|SnCl_2$

phản ứng điện cực $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$

(Pt) $KMnO_4;\ H_2SO_4|MnSO_4$

phản ứng điện cực $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O.$

Thế điện cực oxy hóa - khử của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Thế điện cực oxy hóa - khử của điện cực MnO_4^-/Mn^{2+} có môi trường H^+:

$$E = E^o + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} - a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}$$

7.4. CHIỀU VÀ TRẠNG THÁI CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXY HÓA - KHỬ

Để xét chiều hướng và trạng thái cân bằng của phản ứng hóa học nói chung, cũng như phản ứng oxy hóa - khử chúng ta cần tính toán biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp (entanpi tự do) ΔG. Căn cứ vào giá trị ΔG ta có thể kết luận chiều hướng của phản ứng. Khi $\Delta G < O$ phản ứng sẽ diễn biến theo chiều từ trái qua phải. Mặt khác ta có :

$$A'_{max} = -\Delta G = nEF \text{ hay } \Delta G = -nEF$$

Vậy để quá trình có $\Delta G < 0$ thì $E > 0$.

Theo công thức (7.1) ta có $E = E_+ - E_-$.

Với phản ứng oxy hóa - khử thì E_+ và E_- là thế điện cực oxy hóa - khử của các cặp oxy hóa - khử tham gia phản ứng và chúng phụ thuộc vào nồng độ dạng oxy hóa, nồng độ dạng khử, môi trường và nhiệt độ.

Giả sử $T = 298^oK$ hoạt độ các dạng oxy hóa, dạng khử bằng 1 ion gam/lit, lúc đó $E = E^o$.

Ta có $$E^o = E_+^o - E_-^o$$

E_+^o và E_-^o là thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp oxy hóa - khử tham gia phản ứng. Và phản ứng sẽ tự diễn biến khi $E^o > 0$.

Như vậy có khi dùng E^o để xác định chiều hướng của phản ứng khi nồng độ các chất đều bằng 1 mol/l hoặc 1 ion gam/l. Tổng quát xét phản ứng gồm các chất Ox_1; Kh_1 và Ox_2; Kh_2.

Ta có thể thành lập được pin :

$$(-)\ (Pt)\ Ox_2|Kh_2||Ox_1|Kh_1(+)$$

Ở cực âm có quá trình oxy hóa:

$$Kh_2 - ne = Ox_2.$$

Ở cực dương có quá trình khử:

$$Ox_1 + ne = Kh_1.$$

Tại $T = 298^oK$ và nồng độ các dạng Ox_1; Kh_1 và Ox_2; Kh_2 đều bằng 1 ion gam/lit thì ta có :

$$E^o = E^o_{Ox_1/Kh_1} - E^o_{Ox_2/Kh_2}$$

Nếu lúc tính toán có $E^o > 0$ ta sẽ có phản ứng theo chiều

$$Ox_1 + Kh_1 \rightarrow Ox_2 + Kh_1.$$

Chúng ta cũng có nhận xét là chiều phản ứng chính là chiều tác dụng của dạng oxy hóa của cặp có điện thế cao với dạng khử của cặp có điện thế thấp để có $E^o > 0$.

Ví dụ 1: Có hai cặp dung dịch:

a) Dung dịch $SnCl_2$ và $FeCl_3$

b) Dung dịch $SnCl_4$ và $FeCl_2$

Cho biết phản ứng xảy ra với trường hợp nào cho biết:

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,79V;\ E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15V$$

Giải: Vì $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ phản ứng sẽ xảy ra theo chiều tác dụng của dạng oxy hóa Fe^{3+} của cặp có điện thế cao với dạng khử Sn^{2+} của cặp có điện thế thấp nghĩa là :

$$FeCl_3 + SnCl_2 = SnCl_4 + FeCl_2.$$

và $E^o = E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,79\ V - 0,15\ V = 0,64\ V > 0.$

Vậy trường hợp a) xảy ra phản ứng, còn trường hợp b) không xảy ra phản ứng.

Ảnh hưởng của nồng độ đến chiều phản ứng oxy hóa - khử:
Giả sử có phản ứng:

$$Ox_1 + Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Kh_1,$$

ta có $$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[Kh_1]\,[Ox_2]}{[Ox_1]\,[Kh_2]}$$

Khi hệ đạt cân bằng $\Delta G = 0$.

Ta có $$\ln \frac{[Kh_1]\,[Ox_2]}{[Ox_1]\,[Kh_2]} = \ln K_c = -\frac{\Delta G^o}{RT}$$

mà $$\Delta G^o = -nE^oF \rightarrow \ln K_c = \frac{nFE^o}{RT}$$

Vậy $$K_c = e^{nFE^o/RT}$$

trong đó $E^o = E^o_+ - E^o_-$

E^o là sự chênh lệch thế giữa hai điện cực. Khi E^o lớn thì K_c rất lớn (theo quan hệ hàm số mũ), lúc này sự thay đổi nồng độ các chất oxy hóa - khử khó có thể thay đổi chiều hướng của phản ứng oxy hóa - khử. Nếu giá trị E^o khá nhỏ thì nồng độ các chất oxy hóa - khử và môi trường có thể thay đổi chiều của phản ứng.

Ví dụ 2: Phản ứng oxy hóa - khử sau sẽ diễn biến theo chiều nào ở pH = 0 và pH = 8 :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{+2} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

nếu biết $$E^o_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+}} = 1{,}52 \text{ V}$$

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 \text{ V}$$

Và nồng độ các dạng oxy hóa - khử đều bằng 1 mol lit^{-1}.

Giải: Ở pH = 0 có $C_{H_3O^+} = 1$ ion gam/lit và nồng độ các dạng oxy hóa - khử ở phản ứng đều là 1 mol/lit.

Ta có $$E^o = E_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+}} - E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

$$E^o = 1{,}52 \text{ V} - 0{,}77 \text{ V} = 0{,}75 \text{ V} > 0.$$

Vậy tại pH = 0 phản ứng theo chiều:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Ở pH = 8 có $-\lg C_{H_3O^+} = 8 \rightarrow C_{H_3O^+} = 10^{-8}$ ion gam/lit

Ta có $$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{MnO_4^-} C_{H^+}^8}{C_{Mn^{2+}}}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg (10^{-8})^8$$

$$= 1,52 - 0,0118.64 = 0,7648 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o = 0,77 \text{ V}.$$

Vậy ở pH = 8 có

$E = E_+ - E_- = 0,7648 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = -0,0052 \text{ V} < 0.$

Khi nâng pH = 8 phản ứng đã diễn ra theo chiều nghịch, nhưng vô cùng chậm.

7.5. SỰ ĐIỆN PHÂN

Sự điện phân là quá trình ngược với quá trình diễn ra trong pin. Ở pin năng lượng của phản ứng hóa học chuyển thành năng lượng của dòng điện, còn trong điện phân năng lượng dòng điện chuyển thành năng lượng hóa học.

Quá trình hóa học trong điện phân phụ thuộc vào bản chất điện ly, dung môi, bản chất điện cực, nhiệt độ, v.v.

7.5.1. Hiện tượng điện phân

Khi nhúng hai điện cực trơ làm bằng graphit vào muối ăn nóng chảy (NaCl) và cho dòng điện một chiều đi qua, dưới tác dụng của dòng điện ở cực âm có quá trình khử:

$$2Na^+ + 2e = Na.$$

Ở cực dương có quá trình oxy hóa:

$$2Cl^- - 2e = Cl_2.$$

Tổng các quá trình xảy ra trên các điện cực :

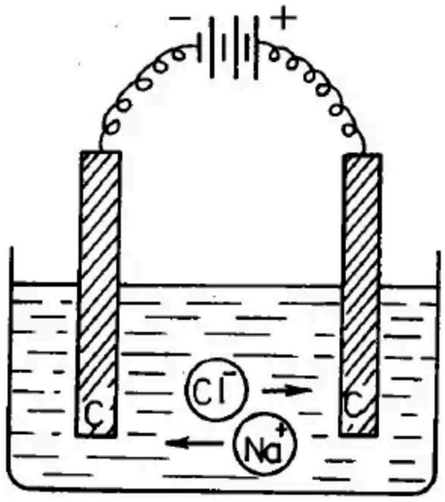
$2NaCl = 2Na + Cl_2$.

Còn khi cho dòng điện một chiều qua hai điện cực trơ nhúng vào dung dịch axit H_2SO_4 loãng, hiện tượng điện phân xảy ra như sau.

Ở cực âm có ion H^+ đến và xảy ra quá trình khử :

$2H^+ + 2e = H_2$.

Ở cực dương có ion OH^- và SO_4^{2-} đến và xảy ra quá trình oxy hóa ion OH^- :



Hình 7.4. Bình điện phân NaCl nóng chảy

$$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O .$$

Hiện tượng xảy ra với chất nóng chảy (NaCl) (hình 7.4) và dung dịch (H_2SO_4) điện ly dưới tác dụng của dòng điện gọi là sự điện phân.

Định nghĩa : Khi cho dòng điện một chiều đi qua chất điện ly nóng chảy hoặc dung dịch điện ly xảy ra sự oxy hóa và sự khử trên bề mặt điện cực và kèm theo sự biến đổi điện năng thành hóa năng gọi là sự điện phân.

7.5.1. Sự phân cực điện cực

Mỗi điện cực đều có một điện thế cân bằng là φ. Khi nối điện cực với dòng điện bên ngoài nghĩa là đặt điện thế bên ngoài vào điện cực, lúc đó điện thế cân bằng lệch khỏi giá trị ban đầu, mật độ ở lớp điện tích kép cũng thay đổi. Hiện tượng này gọi là sự phân cực điện cực. Quan trọng ở đây là sự phân cực điện hóa.

Sự phân cực điện cực bao gồm sự phân cực catôt nghĩa là khi phân cực, thế điện cực chuyển dịch về phía âm hơn so với thế điện cực ban đầu. Còn sự phân cực anôt thì thế điện cực chuyển về phía dương hơn so với ban đầu.

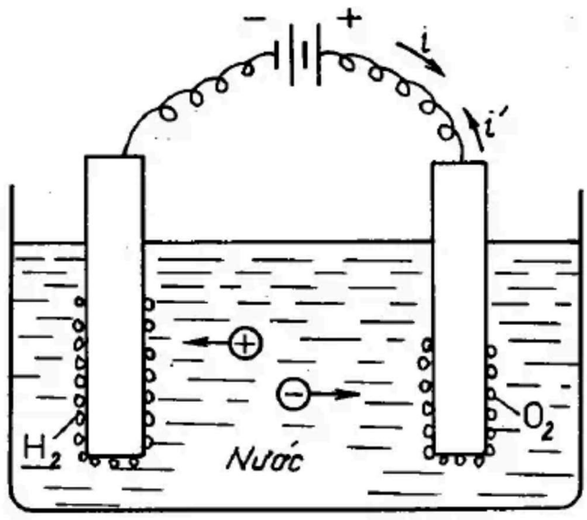
Sự phân cực điện hóa : Xét trường hợp điện phân nước (hình 7.5). Khi nối cực dương của nguồn điện với một điện cực, cực âm với điện cực kia. Điện cực nối với cực dương của nguồn điện trở thành dương hơn giá trị φ_a. Điện cực này gọi là anôt. Trên anôt có quá trình oxy hóa ion OH^- :

$$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O.$$

Sản phẩm sinh ra là O_2 bám vào điện cực dương. Còn H_2 sinh ra bên phía điện cực âm bám vào điện cực âm. Khi này chúng ta nhận được pin :

$$(-)(Pt)\ H_2|2H^+||OH^-|O_2\ Pt^{(+)}$$

Pin này sinh ra dòng điện i' ngược chiều với dòng điện của nguồn điện i bên ngoài và có sức điện động E_{pc} gọi là thế phân cực (hình 7.5).



Hình 7.5. Hiện tượng phân cực điện hóa khi điện phân H_2O.

Nếu điện thế nguồn $E_{ng} < E_{pc}$ thì sự điện phân không xảy ra . Nếu $E_{ng} > E_{pc}$ thì xảy ra sự điện phân. Thực nghiệm cho biết các điện cực kim loại nhúng vào trong dung dịch muối của nó như $Zn|ZnSO_4$ và $Cu|CuSO_4$ bị phân cực ít. Còn các điện cực trơ như Pt hay Hg bị phân cực mạnh.

7.5.3. Điện thế phân hủy. Quá thế

Khi điện phân, người ta đặt nguồn điện có hiệu điện thế vào hai cực bình điện phân gọi là $E_{nguồn}$ (E_{ng}). Sự điện phân được bắt đầu khi $E_{ng} = E_{pc}$. Khi tăng E_{ng}, thế phân cực E_{pc} cũng tăng theo cho đến lúc thế phân cực đạt giá trị $E_{pc,max}$. Tiếp tục tăng E_{ng} đến E_{ph} thì dòng điện bắt đầu tăng mạnh; E_{ph} được gọi là thế phân hủy.

Định nghĩa: Thế phân hủy E_{ph} là hiệu số điện thế nhỏ nhất của nguồn điện bên ngoài cần đặt vào hai cực của bình điện phân sao cho sự điện phân diễn ra với vận tốc thấy được.

Khi điện phân dung dịch HCl dùng điện cực platin (Pt) giá trị $E_{ph} = 1,36$ V.

Hiệu số $E_{ph} - E_{pc,max} = \eta$ được gọi là quá thế điện phân. Nó đặc trưng cho phần điện năng tiêu tốn thêm cho các quá trình phản ứng ở điện cực.

Quá thế điện phân (η) phụ thuộc vào bản chất vật liệu làm điện cực, trạng thái bề mặt điện cực, thành phần và nồng độ dung dịch, nhiệt độ, v.v.

Đa số các kim loại có quá thế thấp, riêng Fe, Co, Ni,... có quá thế đáng kể.

7.6. QUY LUẬT ANÔT VÀ CATÔT KHI ĐIỆN PHÂN DUNG DỊCH NƯỚC

Khi điện phân các dung dịch với dung môi là nước, ngoài các ion của chất điện ly còn có các ion $H^+(H_3O^+)$ và OH^- của nước. Dưới tác dụng của điện trường các ion dương về catôt và các ion âm về anôt, sự phóng điện của các ion sẽ khác nhau.

7.6.1. Thế tự phóng điện của các anion trên anôt

Khi cho dòng điện qua dung dịch các anion của chất điện ly và OH^- đi đến bề mặt anôt. Thực nghiệm cho thấy ở anôt là quá trình oxy hóa của anion nào thuộc cặp có điện thế thấp càng

dễ phóng điện. Giả sử ở anôt có mặt nhiều anion thì trình tự phóng điện diễn ra lần lượt theo thứ tự trước sau theo dãy: I^-, Br^-, Cl^-, OH^-; NO_3^-; SO_4^{2-}.

Nguyên nhân thứ tự trên do điện thế oxy hóa - khử được sắp xếp theo thứ tự:

$$E_{I_2/2I^-} < E_{Br_2/2Br^-} < E_{Cl_2/2Cl^-} < E_{O_2/2OH^-}, \text{ v.v.}$$

Nếu anôt là kim loại và thế oxy hóa - khử của anion chất điện ly và OH^- lớn hơn của kim loại làm điện cực thì quá trình oxy hóa (phóng điện) sẽ xảy ra với kim loại dẫn đến hiện tượng anôt tan :

$$Me - ne = Me^{n+}.$$

Hiện tượng này được ứng dụng trong công nghiệp mạ kim loại, tinh chế kim loại, v.v.

7.6.2. Thứ tự phóng điện của cation trên catôt

Khi điện phân dung dịch nước, trên catôt thường có mặt cation của chất điện ly và ion $H_3O^+(H^+)$ của nước.

Giả sử trên catôt có mặt nhiều cation khác nhau, theo thực nghiệm, cặp nào có điện thế oxy hóa - khử cao thì cation sẽ phóng điện trước và theo thứ tự:

Au^{3+}; Pt^{3+}; Ag^+; Hg^{2+}; Cu^{2+}; Sn^{2+}; Ni^{2+}; Fe^{2+}; Zn^{2+}, H^+; Al^{3+}.

Nguyên nhân do điện thế oxy hóa - khử

$$E_{Au^{3+}/Au} > E_{Pt^{3+}/Pt} > E_{Ag^+/Ag} > E_{Cu^{2+}/Cu}, \text{ v.v.}$$

Đối với ion hydro trong tính toán ta có :

$$E_{2H^+/H_2} = -0{,}059\ pH - 0{,}0295 \lg p_{H_2}$$

Khi pH = 7 và p_{H_2} = 1 atm thì E_{2H^+/H_2} = −0,413 V. Cho nên nhiều cation kim loại mặc dù có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ hơn hydro nhưng vẫn khử điện trước hydro. Vì khi có hiện tượng phân cực, quá thế hydro khá lớn, khiến cho thế phóng điện

của hydro càng dịch về phía âm hơn. Do đó có thể kết tủa được cả Fe và Zn từ dung dịch nước của chúng.

7.6.3. Ví dụ về sự điện phân dung dịch điện ly

Ví dụ 1 : Điện phân dung dịch K_2SO_4

Ở catôt có các cation K^+, H^+

Ở anôt có các anion SO_4^{2-}; OH^-

Phản ứng xảy ra ở các điện cực

Catôt : $2H^+ + 2e = 2H = H_2\uparrow$

Anôt : $4OH^- - 2e = 2H_2O + O_2$.

Ví dụ 2. Điện phân dung dịch $CuSO_4$ với điện cực bằng Cu

Ở catôt có các cation Cu^{2+}, H^+

Ở anôt có các anion SO^{2-}_4 ; OH^- và Cu.

Phản ứng xảy ra ở các điện cực

Catôt : $Cu^{2+} + 2e = Cu$

Anôt : $Cu - 2e = Cu^{2+}$.

Trường hợp điện phân anôt bằng đồng, anôt đồng bị hòa tan.

7.7. NGUỒN ĐIỆN HÓA HỌC

Ăcquy và pin là hai loại nguồn điện hóa học sử dụng phổ biến trong thực tế. Sau đây chúng ta xét một số loại.

7.7.1. Ăcquy chì và ăcquy kiềm

7.7.1.1. Ăcquy chì :

Nó gồm hai điện cực : cực âm là những tấm chì, cực dương là tấm chì phủ chì oxyt. Dung dịch điện ly là dung dịch axit H_2SO_4 có nồng độ 20 đến 30% (vì thế còn gọi là ăcquy axit). Khi đổ dung dịch điện ly vào ắc quy, lúc đó có phản ứng giữa điện cực và dung dịch điện ly, các bản cực đều được phủ lớp $PbSO_4$ và ăcquy là pin sau :

$$(-)\ Pb\ |PbSO_4|H_2SO_4||PbSO_4\ ;\ PbO_2|Pb(+)$$

Cực âm là điện cực loại II, cực dương là điện cực oxy hóa - khử. Khi ăcquy phóng điện trên các cực có các quá trình :

$Pb + SO_4^{2-} - 2e \rightarrow PbSO_4$ (điện cực âm)

$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ (điện cực dương)

Tổng cộng

$$\underset{\text{rắn}}{Pb} + \underset{\text{rắn}}{PbO_2} + 4H^+ + 2SO^{2-}_4 = \underset{\text{rắn}}{2PbSO_4} + 2H_2O$$

Sức điện động của ăcquy tính theo công thức sau

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2SO_4}}$$

$$E^o = E^o_+ - E^o_- = 1{,}685 \text{ V} - (0{,}352) \text{ V} = 2{,}307 \text{ V}.$$

Nếu nồng độ axit là 27,3% ta có sức điện động của ắc quy là 2,047 V. Khi nạp điện thì các phản ứng ở điện cực xảy ra theo chiều ngược lại. Ăcquy chì có sức điện động tương đối ổn định nhưng nặng.

7.7.1.2. Ăcquy kiềm

Ta nghiên cứu ăcquy kiềm cadimi - niken. Cực dương là thanh gồm niken III hydroxyt $Ni(OH)_3$ được nén trên lưới niken. Cực âm là thanh cadimi Cd có phủ $Cd(OH)_2$. Điện cực đặt trong dung dịch KOH nồng độ 20%. Ăcquy là dạng pin sau :

$$(-)Cd\ |Cd(OH)_2KOH||Ni(OH)_2\ ;\ Ni(OH)_3|Ni(+)$$

Khi ăcquy phóng điện thì trên các điện cực có các quá trình :

$Cd + 2OH^- - 2e \rightarrow Cd(OH)_2$ (điện cực âm)

$Ni(OH)_3 + 2e \rightarrow 2Ni(OH)_2 - 2OH^-$ (điện cực dương)

Phản ứng tổng cộng :

$$Cd + Ni(OH)_3 \rightarrow Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Sức điện động của ăcquy là 1,36 V. Ăcquy không phụ thuộc vào nồng độ kiềm. Khi nạp điện thì các quá trình điện cực xảy ra ngược lại.

Ngoài ra còn loại ăcquy kiềm sắt - niken.

7.7.2. Pin

Pin khô Leclanché. Gồm điện cực kẽm (Zn) và điện cực than được phủ chất khử cực MnO_2. Hai cực được nhúng trong hồ tinh bột có chứa NH_4Cl 20%. Sơ đồ cấu tạo đơn giản của pin :

$$(-)\ Zn\ |NH_4Cl||MnO_2|C(+)$$

Các phản ứng ở điện cực

$Zn + 2Cl^- - 2e = ZnCl_2$ (điện cực âm)

$MnO_2 + 2e + 2NH_4^+ + H_2O \rightarrow MnO + 2NH_4OH$ (điện cực dương).

Pin có sức điện động là 1,5 V.

Pin nhiên liệu là loại pin đặc biệt có thể chuyển liên tục hóa năng của các phản ứng đốt cháy nhiên liệu thành điện năng.

Điện cực của pin là những vật rắn xốp, có cấu tạo đặc biệt nhúng trong dung dịch kiềm. Khí hydro được dẫn tới bề mặt điện cực âm, còn khí oxy được dẫn tới bề mặt điện cực dương. Phản ứng ở các điện cực

$2H_2 + 4OH^- - 4e \rightarrow {}_4H_2O$ (điện cực âm)

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ (điện cực dương)

Phản ứng tổng cộng : $2H_2 + O_2 = {}_2H_2O$.

Nước do phản ứng tạo ra được liên tục lấy ra khỏi môi trường. Pin có thể cho dòng điện đến 200 A. Khi điện thế là 24 V, hiệu suất là 40 - 55%.

7.8. SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI

Tất cả các loại vật liệu chúng ta sử dụng có sẵn trong tự nhiên hoặc nhân tạo khi làm việc và tiếp xúc với môi trường về mặt lâu dài đều bị ăn mòn và phá hủy theo thời gian. Các vật dụng hàng ngày và các kết cấu làm bằng kim loại cũng vậy, chúng có khả năng bị phá hủy nhanh gây nhiều thiệt hại cho nền kinh tế quốc dân. Theo thống kê trên thế giới hàng năm có khoảng 10% kim loại và hợp kim bị ăn mòn phá hủy. Ngoài ra chưa kể đến tổn thất do phải chi phí bảo dưỡng để kéo dài tuổi thọ cho các kết cấu kim loại và hợp kim.

Sự ăn mòn kim loại trong môi trường tự nhiên là quá trình tự diễn biến. Khi kim loại tiếp xúc với môi trường tự nhiên nói chung sự phá hủy diễn ra theo phản ứng

$$xMe + \frac{y}{2}O_2 = Me_2O_y \; ; \; \Delta G$$

mà ΔG luôn luôn nhỏ hơn không ($\Delta G < 0$).

Có hai dạng ăn mòn kim loại là ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa :

- Ăn mòn hóa học : Dạng ăn mòn này xảy ra khi kim loại hay hợp kim tiếp xúc với không khí, nước hoặc các hóa chất như khí clo, NO_2, CO, dung dịch kiềm, axit hay một số dung môi hữu cơ,v.v. Kim loại hay hợp kim sẽ phản ứng hóa học trực tiếp với các thành phần trên. Vận tốc ăn mòn của dạng này lớn khi nhiệt độ cao.

- Ăn mòn điện hóa : Xảy ra do sự tạo thành vô số pin tế vi, sự ăn mòn này xảy ra với vận tốc lớn ở ngay nhiệt độ, thường gây ra nguy cơ phá hủy các kết cấu kim loại trong các công trình. Vì thế việc nghiên cứu sâu dạng ăn mòn này là rất quan trọng.

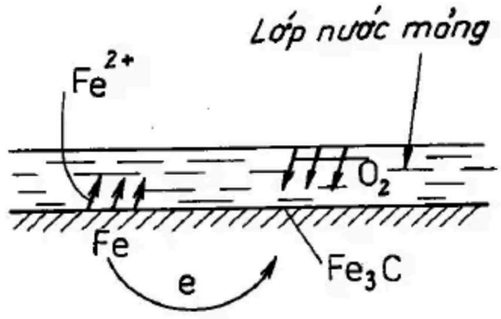
7.8.1. Sự ăn mòn điện hóa

Sự ăn mòn điện hóa kim loại là sự xảy ra những phản ứng oxy hóa - khử dị thể. Tại cực âm có sự hòa tan các kim loại, và tại cực dương có sự khử nguyên tử hay ion ở môi trường dung dịch điện ly bên ngoài.

Quá trình xảy ra ở cực âm và cực dương nói trên, phát triển ngay trên những phần khác nhau của bề mặt kết cấu kim loại. Ta đã biết kim loại có cấu tạo mạng lưới tinh thể kim loại, bao gồm những ion dương hay nguyên tử kim loại ở những nút mạng. Giữa chúng là những điện tử dịch chuyển tự do. mặt khác kim loại thường là ở dạng hợp kim. Giả sử xét bề mặt của thép, trên bề mặt, ngoài nguyên tử Fe còn có những hạt Xementit

Fe_3C (hình 7.6). Phía trên lớp chất rắn (thép) có lớp nước mỏng do sự ngưng tụ hơi ẩm có hòa tan một số khí như O_2, CO_2, v.v.

Khi có ion Fe^{2+} tan vào trong lớp nước ở trên bề mặt thép, chúng để lại trên kim loại những điện tử tự do. Sơ đồ quá trình oxy hóa sắt tại cực âm



Hình 7.6. Sơ đồ tạo thanh pin tế vi ở bề mặt kim loại

$$2Fe - 4e + 2nH_2O = 2Fe^{2+} \; nH_2O.$$

Tại cực dương (hạt xementit), oxy hòa tan trong nước. Trên lớp bề mặt đến nhận điện tử theo sơ đồ

$$O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-.$$

Như vậy tại một vị trí trên bề mặt kim loại xuất hiện pin tế vi có dạng

$$(-)Fe \mid H_2O \mid\mid O_2 \mid Fe_3C \; (+)$$

Phản ứng oxy hóa - khử của pin

$$2Fe + O_2 + 2(n + 1)H_2O = 2Fe(OH)_2.nH_2O.$$

Sản phẩm $Fe(OH)_2.nH_2O$ không bền tác dụng với oxy và nước trong không khí chuyển thành $n_1FeO.n_2Fe_2O_3.n_3H_2O$ trị số n_1, n_2, n_3 tuỳ thuộc bản chất môi trường, nhiệt độ. Sản phẩm này gọi là gỉ sắt có tính chất xốp, cho nước và không khí thấm qua, không ngăn cản được quá trình ăn mòn tiếp diễn.

Như vậy trên toàn bộ bề mặt kim loại có thể xuất hiện vô số các pin tế vi như trên, gây nên sự ăn mòn thép với vận tốc lớn. Quá trình xảy ra nhanh mạnh ngay tại nhiệt độ thường. Quá trình hình thành pin tế vi không những xảy ra đối với kim loại là hợp kim, mà còn xảy ra đối với những kim loại do trên bề mặt của chúng bao giờ cũng có góc, cạnh hoặc đỉnh gò. Do bề

mặt gia công không đều dẫn đến gồ ghề, khi tiếp xúc với lớp ẩm ngưng tụ thành nước, trên lớp nước đó tại nơi đỉnh hay chỗ gồ ghề, còn kim loại tan vào trong lớp nước nhiều hơn chỗ phẳng dẫn đến nơi gồ ghề đỉnh nhọn dư điện tử và nơi phẳng ít điện tử và hình thành những pin tế vi và quá trình ăn mòn kim loại xảy ra. Các lớp gỉ kim loại, đặc biệt lớp gỉ của sắt thép có tính chất xốp hút ẩm và không khí dẫn đến quá trình ăn mòn ngày càng tiến sâu vào bên trong thanh sắt thép gây nên sự phá hủy kết cấu.

7.8.2. Sự chống ăn mòn

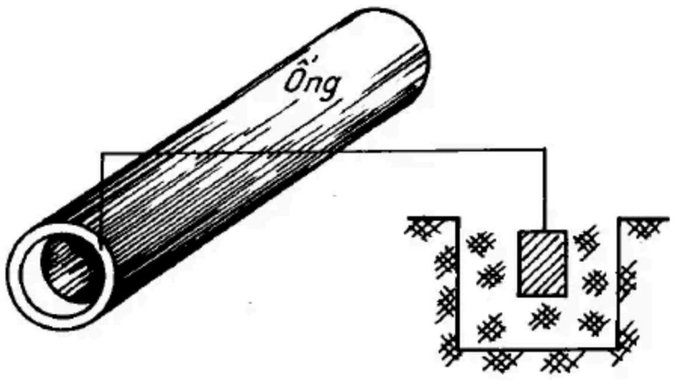
Sự ăn mòn kim loại gây tác hại rất lớn. Do đó việc chống ăn mòn kim loại là vấn đề lớn mang tính chất quốc tế, đặc biệt đối với những nước nhiệt đới có khí hậu nóng ẩm như nước ta. Sau đây là một số phương pháp chống ăn mòn :

– *Làm thụ động hóa bề mặt kim loại.* Người ta tạo ra lớp oxyt che phủ bề mặt kim loại. Lớp oxyt này phải có cấu tạo chặt sít và chắc chắn để chống lại sự xâm nhập của môi trường. Ví dụ, lớp nhôm oxyt trên bề mặt nhôm rất bền vững và mỏng, lớp này trơ trong điều kiện không khí và nước ở nhiệt độ thường. Lớp nhôm oxyt chỉ bị hòa tan trong môi trường axit và kiềm.

– *Làm sạch chất khử cực khỏi môi trường ăn mòn* : như làm mất lớp nước trên bề mặt kim loại hoặc trong lớp nước không chứa những chất hòa tan có tính khử cực như O_2, CO_2, v.v. Hoặc cho thêm vào môi trường ăn mòn chất làm chậm ăn mòn hay còn gọi là chất ức chế, ví dụ, người ta cho thêm vào hỗn hợp bêtông chất canxi nitrit, chất này có tác dụng đóng rắn nhanh. Mặt khác nó có tính chất ức chế không gây ra sự ăn mòn thép trong bêtông. Đối với cốt thép trong bêtông theo như nghiên cứu, khi chiều dày lớp bêtông bao bọc không nhỏ hơn 2 cm thì không có sự ăn mòn xảy ra, trừ phi bêtông bị ăn mòn gây khuyết tật, hoặc do ảnh hưởng của nhiệt độ làm nứt, nẻ bêtông. Môi trường ăn mòn thấm qua bêtông gây ra ăn mòn thép.

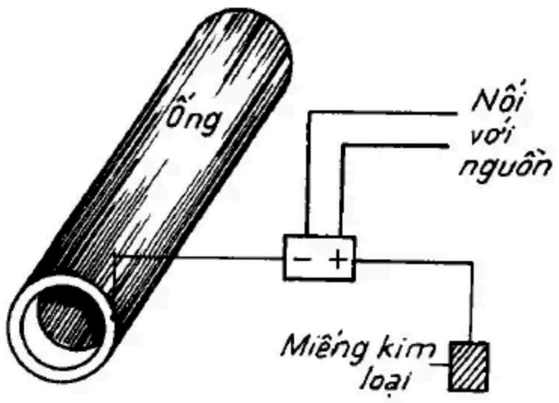
- *Cách ly môi trường, ăn mòn và kim loại bằng cách sơn, mạ*. Mạ kim loại bằng cách phủ lên kim loại một loại kim loại khác. Ví dụ, sắt được phủ kẽm (gọi là sự phủ anôt). Do điện thế kẽm âm hơn lớp phủ bị ăn mòn. nếu phủ sắt bằng lớp thiếc, do thiếc có điện thế dương hơn nếu khi bị sứt sắt sẽ bị ăn mòn.

- *Phương pháp bảo vệ protecto*. Với những vật kim loại lớn như bể chứa, đường ống kim loại không có điều kiện che phủ. Người ta sử dụng vật bảo vệ (protectơ). Vật bảo vệ là tấm kim loại có điện thế âm hơn kim loại cần được bảo vệ và được nối vào bằng dẫn với bộ phận được bảo vệ (hình 7.7). Khi pin làm việc, kim loại bảo vệ sẽ bị ăn mòn.



Hình 7.7. Bảo vệ protecto

- *Phương pháp bảo vệ catôt*. Nối cực âm của nguồn điện một chiều với vật cần bảo vệ. Cực dương với miếng kim loại bị ăn mòn (hình 7.8). Khi đóng nguồn điện vật cần bảo vệ mang điện thế âm. Các pin tế vi trên nó không được hình thành, không gây nên sự ăn mòn điện hóa.



Hình 7.8. Bảo vệ catot

BÀI TẬP

1) Có pin $Zn|Zn(NO_3)_2$ 0,01M$||Pb(NO_3)_2$ 0,001M$|Pb$

Tính sức điện động của pin ở 25°C, viết phương trình điện cực của pin. Biết $E^o_{Zn} = -0,76$ V; $E^o_{Pb} = -0,13$ V.

2) Tính thế điện cực bạc ở 25°C: Ag|AgBr, KBr 0,01M

Biết $E^o_{Ag} = 0,80$ V và $T_{AgBr} = 6.10^{-12}$.

3) a. Tính thế điện cực của hydro ở 25°C:

(Pt) H_2/H^+ $a_{H^+} = 0,001$.

b. Tính pH của dung dịch khi thế điện điện cực hydro là -0,082 V. Biết $P_{H_2} = 1$ atm.

4) Hãy xác định sức điện động của pin điện ở 25°C:

$Ag|AgNO_3$ 0,001M$||AgNO_3$ 0,1M$|Ag$

Cho biết chiều chuyển dịch điện tử trong mạch điện tiêu thụ khi pin hoạt động.

5) Có thể xảy ra theo chiều thuận của phản ứng sau không:

$$2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4$$

biết $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ có $E^o_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36$ V

$Fe^{3+} + e + Fe^{2+}$ có $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V

6) Hãy xác định chiều thực của phản ứng ở 25°C:

$$2Hg + 2Ag^+ = Hg_2^{2+} + 2Ag$$

a. Khi $[Ag^-] = 10^{-4}$ $[Hg_2^{2+}] = 10^{-1}$M

b. Khi $[Ag^+] = 10^{-1}$M; $[Hg_2^{2+}] = 10^{-4}$M

Biết $Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$ có $E^o_1 = 0,79$ V

$Ag^+ + e = Ag$, có $E^o_2 = 0,80$ V.

7) Hãy tìm hằng số cân bằng của phản ứng ở 25°C :

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_2 = 2Hg + 2Fe(NO_3)_2$$

Biết $Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$ có $E^o_1 = 0,79$ V

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ có $E_2^o = 0,77$ V.

8) Có các pin:

a. $Mg|Mg^{2+}||Pb^{2+}|Pb$

b. $Pb|Pb^{2+}||Cu^{2+}|Cu$

c. $Cu|Cu^{2+}||Ag^{+}|Ag$

Hãy xác định chiều chuyển dịch điện tử ở mạch ngoài và kim loại nào bị hòa tan trong mỗi trường hợp trên. Biết:

$E_{Mg}^o = -2,36$ V; $E_{Pb}^o = -0,13$ V; $E_{Cu}^o = +0,34$ V

$E_{Ag}^o = 0,80$ V.

9) Cho pin $Ag|AgNO_3$ 0,1M$||Cu(NO_3)_2$ 0,1M$|Cu$

a. Tính sức điện động của pin ở 25°C biết :

$E_{Ag}^o = 0,80$ V; $E_{Cu}^o = 0,34$ V

b. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin làm việc.

10) a. Tính thế oxy hóa - khử của các cặp oxy hóa khử sau:

$MnO_4^-|Mn^{2+}$; Fe^{3+}/Fe^{2+}. Biết $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,5$ V

$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V; $[H^+] = 2$ ion gam/l; nồng độ của các ion khác là 1 ion gam/l.

b. Khi trộn hai cặp trên với nhau phản ứng xảy ra theo chiều nào?

11) Tính hằng số cân bằng của phản ứng:

a. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

b. $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

Biết $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,33$ V; $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V;

$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15$ V.

12) Viết sơ đồ điện phân của dung dịch sau:

a. Hỗn hợp $CaCl_2$ và $ZnCl_2$ với điện cực trơ Pt.

b. Dung dịch $CuSO_4$ với anôt bằng kim loại đồng.

CHƯƠNG VIII

ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động học đã nghiên cứu mối quan hệ giữa các tính chất nhiệt động của hệ và áp dụng nhiệt động vào việc tìm tiêu chuẩn khả năng tự diễn biến và giới hạn của các quá trình hóa học và sự chuyển pha. Tuy nhiên nhiệt động học chỉ áp dụng để nghiên cứu hệ ở trạng thái cân bằng và xét đến trạng thái đầu, trạng thái cuối của hệ mà không mô tả sự tiến triển của quá trình theo thời gian.

Với một phản ứng hóa học, khi cho sẵn một số dữ kiện ban đầu, nhờ nhiệt động học ta có thể xác định chiều và trạng thái cân bằng của phản ứng. Nhưng phản ứng xảy ra trong bao lâu, quá trình diễn biến ra sao ta cần nghiên cứu động hóa học. Khi nắm vững quy luật động hóa học, ta có thể tác động làm tăng nhanh hay làm chậm phản ứng hóa học, tự động hóa các quá trình kỹ thuật, điều đó có ích lợi lớn trong thực tế.

8.1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

8.1.1. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể

Phản ứng đồng thể là phản ứng hóa học xảy ra trong phạm vi một pha. Ví dụ, phản ứng giữa các chất khí, hay giữa các chất hòa tan trong dung dịch.

Phản ứng dị thể là phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt phân chia pha hay trong lớp gần với bề mặt phân chia pha. Ví dụ, phản ứng đốt cháy than trong không khí, phản ứng xảy ra ở các điện cực khi điện phân, v.v.

Có những phản ứng hóa học ở giai đoạn này là đồng thể, nhưng giai đoạn khác lại dị thể.

8.1.2. Vận tốc phản ứng

Vận tốc của phản ứng hóa học được đo bằng biến thiên nồng độ chất phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \tag{8.1}$$

trong đó v – vận tốc trung bình của phản ứng ;

ΔC – biến thiên nồng độ chất phản ứng ;

Δt – khoảng thời gian nghiên cứu.

Theo quy ước vận tốc phản ứng luôn luôn dương. Vì vậy dấu âm (–) ứng với tính vận tốc theo các chất đầu, dấu (+) ứng với tính vận tốc theo chất cuối (sản phẩm phản ứng). Muốn tính vận tốc tại thời điểm nào đó, ta có

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \tag{8.2}$$

Ví dụ : Có phản ứng đồng thể

$$A + B \rightarrow C$$

xảy ra trong điều kiện thể tích không đổi (V = const). n_A, n_B, n_C là số mol của các chất A, B và C. Ta có thể tính vận tốc phản ứng theo các công thức sau

$$-\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} \; ; \quad -\frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt} \; ; \quad \frac{1}{V}\frac{dn_C}{dt} \; .$$

Vận tốc phản ứng phụ thuộc nhiều yếu tố như bản chất các chất tham gia phản ứng, điều kiện thực hiện phản ứng như nhiệt độ T, áp suất p, nồng độ, sự khuấy trộn, các chất xúc tác, v.v.

8.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN VẬN TỐC PHẢN ỨNG

8.2.1. Định luật tác dụng khối lượng cho phản ứng một chiều

Vận tốc phản ứng hóa học phụ thuộc nhiều yếu tố. Khi giữ nguyên nhiệt độ, áp suất, môi trường phản ứng... thì vận tốc phản ứng là hàm số của nồng độ.

Giả sử có phản ứng :

$$n_1A + n_2B \ldots \rightarrow \text{sản phẩm.}$$

Nếu như nồng độ các chất tham gia phản ứng càng lớn, thì sự va chạm càng lớn và sự va chạm có hiệu quả giữa các phần tử tham gia phản ứng cũng lớn. Như vậy vận tốc phản ứng càng lớn. Vậy vận tốc phản ứng tỷ lệ với sự va chạm, có nghĩa là tỷ lệ với nồng độ chất phản ứng.

Năm 1984 hai nhà bác học Gulberg và Wage nghiên cứu bằng thực nghiệm ảnh hưởng của nồng độ đến vận tốc phản ứng và phát biểu định luật tác dụng khối lượng. Định luật tác dụng khối lượng cho phản ứng một chiều được phát triển như sau:

Vận tốc phản ứng hóa học tỷ lệ với tích số nồng độ các chất phản ứng với số mũ là hệ số của các chất trong phương trình phản ứng:

$$v = -\frac{dC_A}{n_1\,dt} = -\frac{dC_B}{n_2\,dt} = k\,C_A^{n_1}\,C_B^{n_2} \qquad (8.3)$$

trong đó C_A, C_B – nồng độ các chất phản ứng ở thời điểm khảo sát;

n_1, n_2 – hệ số tỷ lượng của các chất phản ứng;

k – hằng số vận tốc phản ứng.

Khi $C_A = C_B = \ldots = 1$ mol/lit thì $v = k$ gọi là vận tốc riêng của phản ứng. Nó biểu hiện ảnh hưởng của bản chất hóa học của các chất phản ứng và phụ thuộc vào nhiệt độ với phản ứng đã cho và ở nhiệt độ không đổi k là một hằng số.

Phương trình (8.3) là phương trình động học cơ bản của phản ứng hóa học và cũng là biểu thức toán học của định luật tác dụng, khối lượng cho phản ứng một chiều.

8.2.2. Cơ chế phản ứng, bậc phản ứng

Bậc phản ứng là tổng số mũ các nồng độ trong phương trình động học : $n = n_1 + n_2$; n gọi là bậc phản ứng. Nó biểu diễn ảnh hưởng tổng quát của nồng độ đến vận tốc phản ứng. n nhận những giá trị 0, 1, 2, 3. Phản ứng bậc không là phản ứng có vận tốc luôn luôn không đổi :

$$v = kC^o = k .$$

Phản ứng bậc ba hiếm thấy, còn thực tế chưa gặp phản ứng bậc cao hơn 3. Nói chung phản ứng hóa học xảy ra rất phức tạp, trải qua nhiều giai đoạn trung gian. Giai đoạn nào chậm nhất sẽ quyết định vận tốc của quá trình.

Vậy phản ứng hóa học là sự kế tiếp của nhiều giai đoạn, mỗi giai đoạn là một quá trình cơ bản. Tập hợp của những quá trình cơ bản xảy ra trong phản ứng được gọi là cơ chế phản ứng. Cơ chế phản ứng được xác định bằng thực nghiệm.

Do có nhiều giai đoạn nên bậc phản ứng có thể là số nguyên hay phân số và có thể bậc phản ứng không trùng với hệ số tỷ lượng của phản ứng

Ví dụ : có phản ứng

$$H_2O_2 + 2HI = I_2 + 2H_2O \qquad (a)$$

Phản ứng này gồm hai giai đoạn nối tiếp nhau

$$H_2O_2 + HI = HIO + H_2O \qquad (a.1)$$

$$HIO + HI = I_2 + H_2O \qquad (a.2)$$

Thực nghiệm cho thấy phản ứng giai đoạn a.1 rất chậm so với giai đoạn (a.2).

Ta có $$v = kC_{H_2O}C_{HI} .$$

Vậy bậc phản ứng theo phương trình động học trên là 2, còn hệ số tỷ lượng của phản ứng (a)là 3 . Vậy thì số các phân tử tham gia phản ứng ở một giai đoạn trung gian (quá trình cơ bản) gọi là phân tử số của phản ứng. Với phản ứng gồm nhiều giai đoạn trung gian thì tùy thuộc số phân tử tham gia mà mỗi giai đoạn có thể có phân tử số là một, hai hay ba.

Ví dụ : Phản ứng đơn phân tử :

$$N_2O_3 = NO_2 + NO .$$

Phản ứng hai phân tử :

$$CH_3Br + KOH = CH_3OH + KBr .$$

Phản ứng ba phân tử :

$$2NO + O_2 + 2NO_2.$$

8.3. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA MỘT SỐ PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ ĐƠN GIẢN

8.3.1. Phản ứng bậc 1

Bao gồm các phản ứng đồng phân hóa, phản ứng phân hủy nhiệt, phóng xạ, v.v.

Dạng tổng quát của phản ứng :

$$A \rightarrow \text{sản phẩm.}$$

Vận tốc phản ứng biểu diễn bởi phương trình

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_1 C. \qquad (8.4)$$

C - nồng độ chất đầu A

k_1 - hằng số vận tốc phản ứng bậc 1

Phân ly biến số phương trình

$$\frac{dC}{C} = -k_1 dt,$$

suy ra $$\ln C = -k_1 t + \text{const.}$$

Khi $t = 0$ có $C = C_o$ (nồng độ ban đầu chất A là C_o), đặt $\ln C_o = \text{const}$, ta có :

$$\ln C_o - \ln C = k_1 t \text{ hay } \ln \frac{C_o}{C} = k_1 t,$$

suy ra $$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C} = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{C_o}{C} \qquad (8.5)$$

Phương trình (8.5) là phương trình động học dạng tích phân của phản ứng bậc 1.

Nếu gọi a là nồng độ ban đầu của chất A và x là nồng độ đã phản ứng sau thời gian t. Tại thời gian t nồng độ chưa phản ứng là $(a - x)$.

Vậy phương trình (8.5) được viết :

$$\ln a - \ln(a - x) = k_1 t$$

hay

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad . \tag{8.6}$$

Từ đó ta cũng có :

$$a - x = ae^{-k_1 t} \rightarrow x = a(1 - e^{-k_1 t}).$$

Vậy nồng độ x phụ thuộc t theo hàm số mũ. Chu kỳ bán hủy là đặc trưng quan trọng để phân biệt phản ứng bậc 1 với các phản ứng khác. Chu kỳ bán hủy θ là thời gian cần thiết để nồng độ phản ứng giảm đi 50%.

Chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc một là :

$$\theta = \frac{1}{k_1} + \ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{2,3}{k_1} \lg 2 = = \frac{0,693}{k_1} \quad . \tag{8.7}$$

Theo (8.7) ta thấy chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.

8.3.2. Phản ứng bậc 2

Phản ứng bậc 2 có dạng : A + B → sản phẩm.

Gọi a và b là nồng độ ban đầu của A và B, gọi x là nồng độ đã phản ứng sau thời gian t, thì :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x), \tag{8.8}$$

trong đó k_2 - hằng số vận tốc phản ứng bậc 2.

Ta có : $$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = \int_0^t k_2 dt \quad .$$

Sau khi xác định tích phân, phương trình có dạng :

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \lg \frac{a-x)b}{(b-x)a} \qquad (8.9)$$

Khi A và B có cùng nồng độ ($a = b$) ta có :

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 .$$

Phân ly biến số và lấy tích phân, có :

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} . \qquad (8.10)$$

Từ phương trình (8.10) suy ra kỳ bán hủy :

$$\theta_2 = \frac{1}{k_2 a} \qquad (8.11)$$

Từ (8.11) ta thấy chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc 2 phụ thuộc vào cả hằng số vận tốc phản ứng và nồng độ ban đầu và khác với phản ứng bậc I.

Phản ứng bậc 2 ta thường gặp là phản ứng giữa các khí đơn giản, phản ứng xà phòng hóa. Ví dụ : $H_2 + I_2 = 2HI$.

8.3.3. Phản ứng bậc 3

Dạng phản ứng bậc 3 : A + B + → sản phẩm. Gọi a, b, c là nồng độ ban đầu của chất A, B, C, x là nồng độ đã phản ứng sau thời gian t, ta có :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x). \qquad (8.12)$$

Khi nồng độ ban đầu của chất A, B, C bằng nhau $a = b = c$:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$$

Phân ly biến số và lấy tích phân, ta có :

$$k_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] . \qquad (8.13)$$

Từ phương trình (8.13) suy ra chu kỳ bán hủy :

$$\theta = \frac{3}{2k_3a^2} \quad (8.14)$$

Phản ứng bậc 3 rất ít gặp. Chúng ta gặp phản ứng bậc 3 sau :

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$2NO + Cl_2 = 2NOCl.$$

8.3.4. Phản ứng bậc *n*

Dạng phản ứng $\underbrace{A + B + ... + K}_{n} \rightarrow$ sản phẩm.

Khi nồng độ ban đầu của các chất phản ứng bằng nhau và bằng a, phương trình động học có dạng

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a - x)^n. \quad (8.15)$$

Phân ly biến số và lấy tích phân, ta có :

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right). \quad (8.16)$$

Từ phương trình (8.16) suy ra chu kỳ bán hủy :

$$\theta_n = \frac{1}{n-1}\,\frac{2^{n-1}-1}{k_n a^{n-1}}. \quad (8.17)$$

8.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH BẬC PHẢN ỨNG

Có nhiều phương pháp xác định bậc phản ứng, ở đây chúng ta chỉ xét một vài phương pháp đơn giản.

8.4.1. Phương pháp cô lập của Otstan

Phương pháp này dùng xác định bậc phản ứng theo từng cấu tử.

Giả sử có phản ứng giữa ba cấu tử

$$n_1A + n_2B + n_3C \rightarrow \text{sản phẩm}$$

Vận tốc phản ứng là

$$v = \frac{dx}{dt} = k\, C_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3}$$

Để xác định n_1, chúng ta lấy nồng độ ban đầu của B và C rất lớn so với A, nên ta có thể coi $C_B = C_C = \text{const}$ trong suốt quá trình phản ứng. Vậy vận tốc phản ứng là :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1 C_A^{n_1}$$

và

$$k_1 = k C_B^{n_2} C_C^{n_3}$$

Ta có thể xác định n_1 bằng phương pháp đồ thị hay phương pháp khác. Sau đó lại tiến hành tương tự với n_2 và n_3.

Bậc chung của phản ứng $n = n_1 + n_2 + n_3$.

8.4.2. Phương pháp đồ thị

8.4.2.1. Với phản ứng bậc 1

Từ phương trình (8.6) ta có

$$\ln(a - x) = -k_1 t + \ln a.$$

Từ phương trình trên chúng ta có thể xây dựng đồ thị $\ln(a - x) = f(t)$, và $\ln(a - x)$ là hàm bậc nhất nghịch biến của thời gian và được biểu diễn bằng đường thẳng nghiêng góc α với trục hoành với :

$$\text{tg}\alpha = - k_1.$$

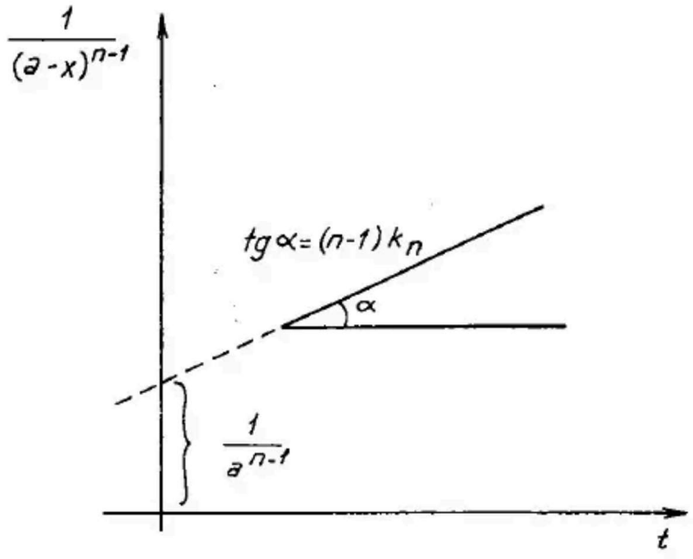
Đường thẳng cắt trục tung ở giá trị $\ln a$.

8.4.2.2. Với phản ứng $n \neq 1$

Cho nồng độ ban đầu các chất tham gia phản ứng bằng nhau, theo phương trình (8.16) ta có

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} = (n-1)k_n t + \frac{1}{a^{n-1}}$$

Từ phương trình trên chúng ta thấy $\frac{1}{(a-x)^{n-1}} = f(t)$ là hàm bậc nhất của thời gian. Như vậy với các dữ kiện thực nghiệm ta lập đồ thị trên với những giá trị n nào đó cho đường biểu diễn là đường thẳng thì n đó chính là bậc của phản ứng (hình 8.1). Từ hệ số góc của đường biểu diễn suy ra được hằng số vận tốc k_n.



Hình 8.1

Từ công thức (8.6) chúng ta cũng thiết lập đồ thị $\ln(a-x) = f(t)$ để xác định bậc phản ứng như trên.

8.4.2.3. Phương pháp chu kỳ bán hủy

Với phản ứng bậc 1 ta có chu kỳ bán hủy $\theta = \frac{0{,}693}{k_1}$ không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.

Khi xác định bậc phản ứng, ta xác định chu kỳ bán hủy θ, nếu θ = const thì phản ứng là bậc 1. Nếu θ không là hằng số thì $n \neq 1$. Khi đó ta tính θ theo biểu thức (8.17)

$$\theta_n = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n a^{n-1}}$$

$$\lg\theta_n = \lg\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1)\lg a,$$

và lập đồ thị $\lg\theta_n = f(\lg a)$. Đường biểu diễn của đồ thị là đường thẳng. Giá trị n được xác định từ hệ số góc $\text{tg}\alpha = n + 1$. Giá trị của n chính là bậc phản ứng cần tìm. Ngoài các phương pháp trên còn các phương pháp khác xác định bậc phản ứng như phương pháp lựa chọn phương trình, phương pháp Van't Hoff.

8.5. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN VẬN TỐC PHẢN ỨNG. PHƯƠNG TRÌNH ARRHENIUS

8.5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng

Vận tốc phản ứng được biểu diễn theo phương trình

$$v = \pm \frac{dC}{dt} = k\, C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} .$$

Trong phần này chúng ta xét sự ảnh hưởng của nhiệt độ. Khi nhiệt độ thay đổi thì hằng số vận tốc k thay đổi. Theo nghiên cứu của Van't Hoff, khi tăng nhiệt độ thêm 10^oC vận tốc của phản ứng tăng lên từ 2 đến 4 lần. Đa số các phản ứng hóa học khi nhiệt độ tăng vận tốc phản ứng tăng nhanh

Giả sử ở nhiệt độ T_1 vận tốc phản ứng là v_1, khi tăng nhiệt độ phản ứng lên T_2, theo nghiên cứu thực nghiệm của Van't Hoff có

$$v_2 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} . v_1 \qquad (8.18)$$

trong đó v_2 - vận tốc phản ứng ở nhiệt độ T_2 ;

γ - hệ số nhiệt độ chỉ ra sự tăng vận tốc khi nhiệt độ tăng lên mười độ, thường có giá trị từ 2 đến 4.

Chú ý : vận tốc phản ứng tỷ lệ thuận với k và phương trình (8.18) chỉ được tính ở nhiệt độ không cao.

8.5.2. Phương trình Arrhenius

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng rất phức tạp. Arrhenius đã nghiên cứu bằng thực nghiệm ảnh hưởng của nhiệt

độ đến vận tốc phản ứng và thấy rằng hằng số vận tốc phản ứng có quan hệ hàm số mũ với nhiệt độ

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}, \qquad (8.19)$$

trong đó E_a – năng lượng hoạt hóa ;

k_0 – hằng số đặc trưng cho phản ứng ;

e – cơ số của logarit tự nhiên ;

R – hằng số khí lý tưởng.

Nếu lấy logarit hai vế, ta có :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 . \qquad (8.20)$$

Đạo hàm $\ln k$ theo T

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} . \qquad (8.21)$$

Giá trị E_a có thể xác định theo phương pháp đồ thị từ phương trình (8.20), hay lấy tích phân phương trình (8.21).

Các phương trình trên đều là phương trình thực nghiệm của Arrhenius. Các phương trình này cũng có thể thiết lập theo phương trình đẳng áp của Van't Hoff đối với phản ứng thuận nghịch A $\rightleftharpoons$B là $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$.

Cách xác định E_a

Nếu coi E_a là hằng số, tích phân phương trình (8.21) và lấy cận từ T_1 đến T_2 ta có

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (8.22)$$

Theo phương trình (8.22), khi biết hằng số vận tốc k_1 và k_2 ở hai nhiệt độ khác nhau có thể xác định được năng lượng hoạt hóa E_a. Một dạng kết quả khác khi lấy tích phân phương trình (8.21).

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_o \qquad (8.23)$$

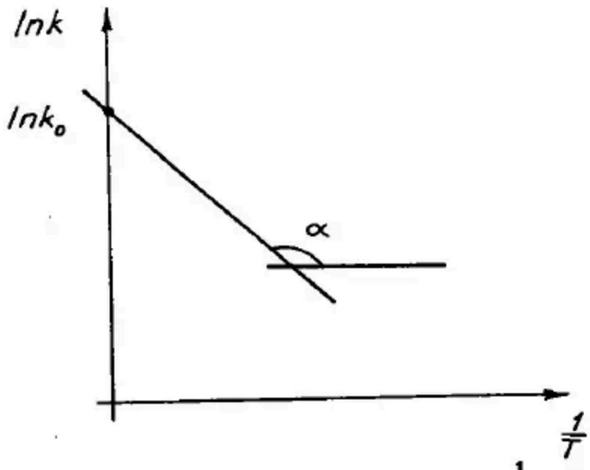
hay $$k = k_o e^{-E_a/RT}$$

k_o giá trị của k khi $T \to \infty$.

Từ phương trình (8.23) bằng thực nghiệm có thể đo k ở một vài nhiệt độ khác nhau và lập được đồ thị như hình 8.2 của:

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Đồ thị sẽ là đường thẳng cắt trục tung tại điểm có tung độ bằng giá trị của $\ln k_o$. Còn hệ số góc của đường thẳng :



Hình 8.2. Đồ thị $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$$\text{tg}\alpha = -\frac{E_a}{R}$$

suy ra $$E_a = -R\text{tg}\alpha \ .$$

"Năng lượng hoạt hóa E_a là năng lượng cần thiết để đưa các phân tử chất phản ứng có năng lượng trung bình lên trạng thái hoạt động" .

8.6. THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

Theo thuyết va chạm hoạt động của Arrhenius, muốn có phản ứng hóa học cần có những điều kiện sau :

- Các phần tử tham gia phản ứng phải va chạm với nhau ;
- Các phần tử va chạm phải có năng lượng đủ lớn để vượt qua thêm năng lượng của phản ứng và chúng được định hướng một cách thích hợp.

Như vậy theo thuyết va chạm hoạt động để có phản ứng cần có sự va chạm giữa các tiểu phân và ta biết số va chạm rất lớn, nhưng chỉ có số nhỏ va chạm là có hiệu quả dẫn đến tương tác hóa học. Nói chung khi nhiệt độ tăng số va chạm chung tăng dẫn đến số va chạm có hiệu quả cũng tăng và làm cho vận tốc tăng.

Va chạm có hiệu quả là và chạm giữa những phần tử hoạt động có năng lượng đủ lớn hơn năng lượng trung bình để có tương tác hóa học. Giả sử xét phản ứng xảy ra giữa hai phân tử cùng loại (2A → sản phẩm). Theo thuyết động học phân tử thì số va chạm giữa các phân tử cùng loại trong một giây và trong đơn vị thể tích là :

$$Z_o = 2n^2\delta^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (8.24)$$

trong đó R – hằng số khí lý tưởng ;

δ – đường kính hiệu dụng phân tử ;

n – số phân tử trong 1 cm^3 ;

M – phân tử gam ;

Z_o – số va chạm.

Số va chạm có năng lượng lớn hơn năng lượng trung bình hay năng lượng hoạt hóa được tính theo định luật phân bố :

$$Z = Z_o e^{-E_a/RT} \qquad (8.25)$$

Do hai phân tử cùng loại tham gia phản ứng vì thế sau 1 giây trong 1 cm^3 số phân tử tham gia phản ứng là $Z' = 2Z$.

Tuy nhiên ngoài yếu tố va chạm cần có năng lượng đủ lớn, còn cần có sự định hướng không gian thích hợp mới có phản ứng. Để đặc trưng cho yếu tố này người ta đưa ra thừa số xác suất P. Vậy vận tốc phản ứng hóa học là :

$$v = 2ZP = 2PZ_o e^{-E_a/RT}. \qquad (8.26a)$$

Nếu phản ứng xảy ra giữa hai phân tử của hai chất khác nhau :

$$A + B \rightarrow \text{sản phẩm.}$$

Ta có vận tốc phản ứng là :

$$\upsilon = PZ = PZ_o e^{-E_a/RT} . \qquad (8.26b)$$

Nếu áp dụng thuyết này cho phản ứng các chất tan trong dung dịch cần chú ý : trong dung dịch để có phản ứng cần có sự va chạm giữa các phân tử chất tan. Nhưng trong dung dịch còn có sự va chạm giữa các phân tử dung môi với phân tử chất tan. Sự nghiên cứu cho thấy số va chạm chung gấp $10^3 - 10^4$ lần số va chạm giữa các phân tử chất tan và số va chạm giữa các phân tử dung môi và chất tan không ảnh hưởng đến số va chạm có hiệu quả.

Kết quả nghiên cứu cũng cho biết có thể áp dụng phương trình Arrhenius cho các phản ứng trong dung dịch và cho chất khí chuyển từ pha khí vào dung dịch.

8.7. THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG

Thuyết phức chất hoạt động chú ý đến những phức chất hoạt động tạo thành khi va chạm. Phức chất hoạt động là những sản phẩm trung gian. Về mặt năng lượng, những phân tử phức chất có năng lượng cực đại so với những phân tử bình thường. Các phân tử này không phải là hợp chất hóa học bền, thời gian sống của chúng ngắn ngủi khoảng 10^{-8} giây và chỉ là trạng thái chuyển tiếp của các tiểu phân phản ứng, trong lúc va chạm chúng mau chóng chuyển thành sản phẩm phản ứng hoặc chất ban đầu

$$A + B \rightleftharpoons \underbrace{(A \quad \ldots \quad B)^*}_{\text{phức chất hoạt động}} \rightarrow \text{sản phẩm.}$$

Cân bằng này tồn tại trong suốt quá trình phản ứng và có hằng số cân bằng :

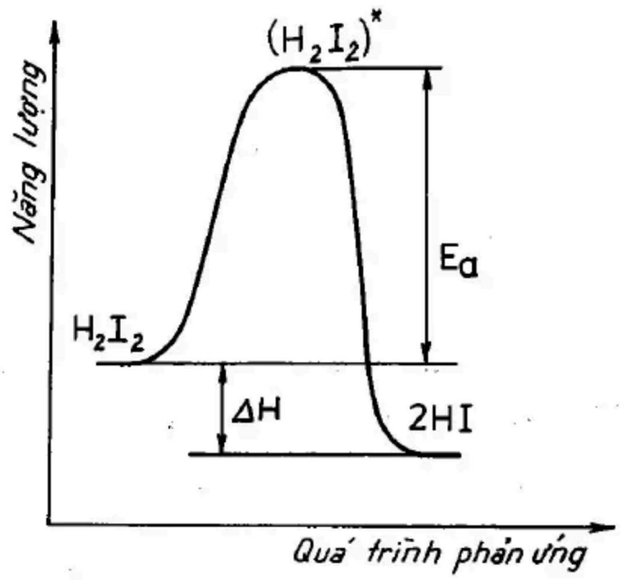
$$K^* = \frac{[(A \ldots B)^*]}{[A]\,[B]} .$$

Từ biểu thức ta thấy nếu biết hằng số cân bằng K^* có thể tính lượng phức chất hoạt động và tính được vận tốc phản ứng.

Ví dụ : Phản ứng

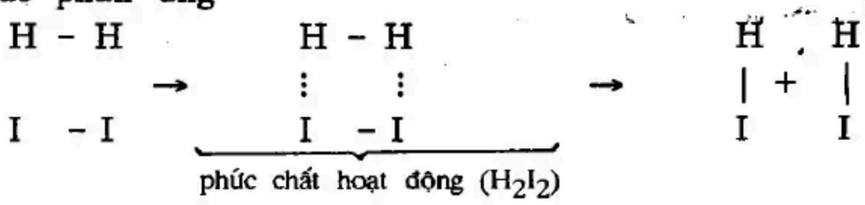
$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Phức chất hoạt động là H_2I_2 , như vậy từ phân tử hydro và iot chưa phân hủy đã hình thành phân tử sản phẩm có năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn năng lượng phá vỡ liên kết H – H và I – I. Như vậy việc tạo phức chất H_2I_2 thuận lợi hơn về mặt năng lượng



Hình 8.3. Phản ứng hình thành HI

Sơ đồ phản ứng



Hiệu của năng lượng phức chất hoạt động và năng lượng của các chất phản ứng bằng năng lượng hoạt hóa. Chúng ta có thể hình dung phản ứng hình thành HI theo thuyết phức chất hoạt động qua hình 8.3.

8.8. ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH DỊ THỂ

Quá trình dị thể là quá trình xảy ra trên bề mặt phân chia pha, hoặc ở lớp tiếp xúc. Vì thế quá trình này thường phức tạp và không những chịu ảnh hưởng của tương tác hóa học mà còn phải quan tâm đến sự chuyển chất phản ứng từ trong lòng pha đến miền phản ứng và sự chuyển sản phẩm phản ứng ra khỏi miền này.

Phản ứng dị thể thường gồm ba giai đoạn cơ bản sau :

- giai đoạn chuyển chất phản ứng đến miền phản ứng ;
- giai đoạn phản ứng hóa học ;

– giai đoạn chuyển sản phẩm phản ứng khỏi miền tác dụng.

Đây là những giai đoạn nối tiếp nhau và vận tốc của toàn quá trình phụ thuộc vận tốc của từng giai đoạn. Nếu một giai đoạn rất chậm so với giai đoạn khác thì vận tốc toàn quá trình là vận tốc giai đoạn chậm nhất. Giai đoạn này gọi là giai đoạn khống chế hay quyết định. Khi vận tốc của các quá trình khuếch tán lớn hơn vận tốc của quá trình hóa học, thì vận tốc của phản ứng hóa học quyết định vận tốc của quá trình dị thể ; lúc này phản ứng được coi là xảy ra trong miền động học.

Nếu vận tốc hóa học lớn hơn vận tốc khuếch tán, phản ứng được coi là xảy ra trong miền khuếch tán và vận tốc được tính theo các phương trình đề cập đến sự khuếch tán. Nếu vận tốc hai quá trình khuếch tán và hóa học xấp xỉ nhau thì quá trình được coi xảy ra ở miền chuyển tiếp. Quá trình dị thể thường xảy ra trong thực tế như sự cháy của nhiên liệu rắn, lỏng, sự khử oxyt kim loại bằng khí hay cacbon, sự hòa tan, bay hơi và kết tinh, v.v.

8.8.1. Các quá trình cơ bản của động học dị thể

8.8.1.1. Sự khuếch tán

Sự khuếch tán là quá trình, tự diễn biến, tự san bằng nồng độ trong toàn thể tích pha. Động lực khuếch tán chất là gradient nồng độ dC/dx ; giả sử lượng chất khuếch tán là dm qua tiết diện S, trong thời gian dt, ta có :

$$\mathrm{d}m = -D\frac{dC}{dx}S\mathrm{d}t, \qquad (8.27)$$

vậy vận tốc khuếch tán :

$$v_{kt} = \frac{dm}{dt} = -D\frac{dC}{dx}S \ , \qquad (8.28)$$

trong đó D – hệ số khuếch tán.

Do $dC/dx < 0$ nên biểu thức cần dấu âm để luôn luôn có $v_{kt} \geq 0$.

Khi $\frac{dC}{dx} = 1$ và $S = 1$ thì $v_{kt} = D$.

Như vậy D là vận tốc khuếch tán riêng và đặc trưng ảnh hưởng của môi trường lên vận tốc khuếch tán, thường ở pha khí $D = 1 cm^2/s$; ở pha lỏng $D = 10^{-5}$ cm^2/s ; ở pha rắn $D = 10^{-8} cm^2/s$. Phương trình (8.27) và (8.28) là biểu thức toán học của định luật Fick *I*.

Phương trình của định luật Fick II, mô tả sự biến thiên nồng độ theo thời gian :

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2} \quad . \tag{8.29}$$

8.8.2. Phương trình động học của phản ứng dị thể

Với phản ứng dị thể khí – rắn, vận tộc phản ứng dị thể được xác định bằng biến thiên nồng độ chất phản ứng trong đơn vị thời gian, trên đơn vị bề mặt chất phản ứng.

Ta có $$v = \frac{1}{S}\frac{dx}{dt} \quad . \tag{8.30}$$

Nếu phản ứng là đơn phân tử (bậc 1), theo định luật tác dụng khối lượng có :

$$v = k'C \text{ hay } v = k'\theta \quad . \tag{8.31}$$

Nồng độ C trong phản ứng là nồng độ bề mặt có thể biểu diễn bằng θ.

Từ hai phương trình trên nếu $k = \frac{k'}{S}$ ta có

$$v = \frac{dx}{dt} = k\theta. \tag{8.32}$$

Thay θ, ta có

$$v = \frac{dx}{dt} = k\frac{KP}{1 + KP} \quad . \tag{8.33}$$

Nếu p nhỏ, có thể bỏ qua bp, ta có $v = kKP$

hay $$v = k_1P \text{ (ở đây } k_1 = kK).$$

Nếu P lớn, hay hấp phụ mạnh $\theta = 1$ ta có $v = k$. Vậy vận tốc phản ứng là hằng số (bậc không).

Nếu phản ứng hai phân tử (bậc 2), giả sử có hỗn hợp khí A và B, nồng độ bề mặt θ_A và θ_B, ta có

$$v = k\theta_A.\theta_B .$$

θ_A, θ_B tính theo phương trình Langmuir áp dụng cho hỗn hợp khí.

8.9. ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT XÚC TÁC ĐẾN VẬN TỐC PHẢN ỨNG

8.9.1. Chất xúc tác

Chất xúc tác là chất làm thay đổi vận tốc phản ứng. Chất xúc tác kết hợp với chất phản ứng tạo thành hợp chất trung gian, nhưng sau phản ứng nó được khôi phục cả về trạng thái cũng như về lượng ban đầu.

Chất xúc tác có nhiều trong tự nhiên và được áp dụng nhiều trong kỹ thuật. Hiện nay khoảng 90% quá trình sản xuất hóa học phải sử dụng chất xúc tác.

Tác dụng của xúc tác có thể làm cho phản ứng xảy ra theo hướng khác và với vận tốc lớn hơn khi không có xúc tác.

Chất xúc tác được phân làm ba loại : chất xúc tác đồng thể, xúc tác dị thể và chất xúc tác men.

8.9.1.1. Xúc tác đồng thể

Chất xúc tác và chất phản ứng trong cùng một pha. Ví dụ : sự oxy hóa khí CO thành CO_2 khi có mặt một lượng nhỏ hơi nước thì phản ứng tăng nhanh.

Sự oxy hóa khí SO_2, xúc tác dùng NO_2

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3.$$

Xúc tác đồng thể ở pha lỏng là các xúc tác trong các phản ứng este hóa, xà phòng hóa, nghịch đảo đường trong dung dịch nước, đó là ion hydroxyl.

Ví dụ, sự phân hủy H_2O_2 có xúc tác Br^-

$$H_2O_2 + Br^- + H^+ \Rightarrow HBrO + H_2O$$
$$H_2O_2 + HBrO \Rightarrow H_2O + Br^- + H^+ + O_2$$

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

và Br^- lại phản ứng với phân tử H_2O_2 khác.

8.9.1.2. Xúc tác dị thể

Xúc tác dị thể thường gặp trong quá trình sản xuất axit sunfuric, tổng hợp amoniac, tổng hợp metanol. Với xúc tác dị thể thì chất xúc tác là pha rắn, còn các chất phản ứng là pha khí hay lỏng.

Ví dụ : Sự hydro hóa các olefin có sử dụng bột Ni, hoặc bột Pt hay Pd làm xúc tác :

$$R - CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} R - CH_2 - CH_3.$$

Phản ứng tổng hợp NH_3 từ khí N_2 và H_2 có sử dụng xúc tác là bột sắt hay vonfram.

Điều chế chất xúc tác dị thể rất đắt, người ta thường dùng phương pháp đưa chất xúc tác lên chất mang. Chất mang là vật rắn xốp có cấu trúc thích hợp nhưng không có khả năng xúc tác. Chất xúc tác ở trên chất mang thường ở dạng các tinh thể, đôi khi là nguyên tử do đó bề mặt chất xúc tác tăng lên nhiều.

8.9.1.3. Xúc tác men

Men hay còn gọi là enzim là chất xúc tác sinh học có tính chọn lọc cao. Mỗi một enzim chỉ xúc tác cho một phản ứng sinh học.

Ví dụ, phản ứng lên men đường thành rượu etylic và phản ứng lên men đường thành axit lactic cần có những men khác nhau.

Xúc tác men thường xảy ra trong cơ thể sinh vật hay được sử dụng trong công nghệ thực phẩm.

8.9.2. Cơ chế tác dụng của xúc tác

Để giải thích cơ chế tác dụng của xúc tác hiện tại có nhiều thuyết khác nhau. Ở đây chúng ta giải thích cơ chế tác dụng của xúc tác theo thuyết hợp chất trung gian (hình 8.4). Giả sử ta có phản ứng :

$$A + B \rightarrow AB.$$

Đầu tiên chất A (hoặc B) tác dụng với chất xúc tác X tạo ra hợp chất trung gian AX, sau đó AX tác dụng B tạo phức chất hoạt động và tiếp theo là sự phân hủy của phức chất tạo sản phẩm :

$A + X = AX$ (hợp chất trung gian)

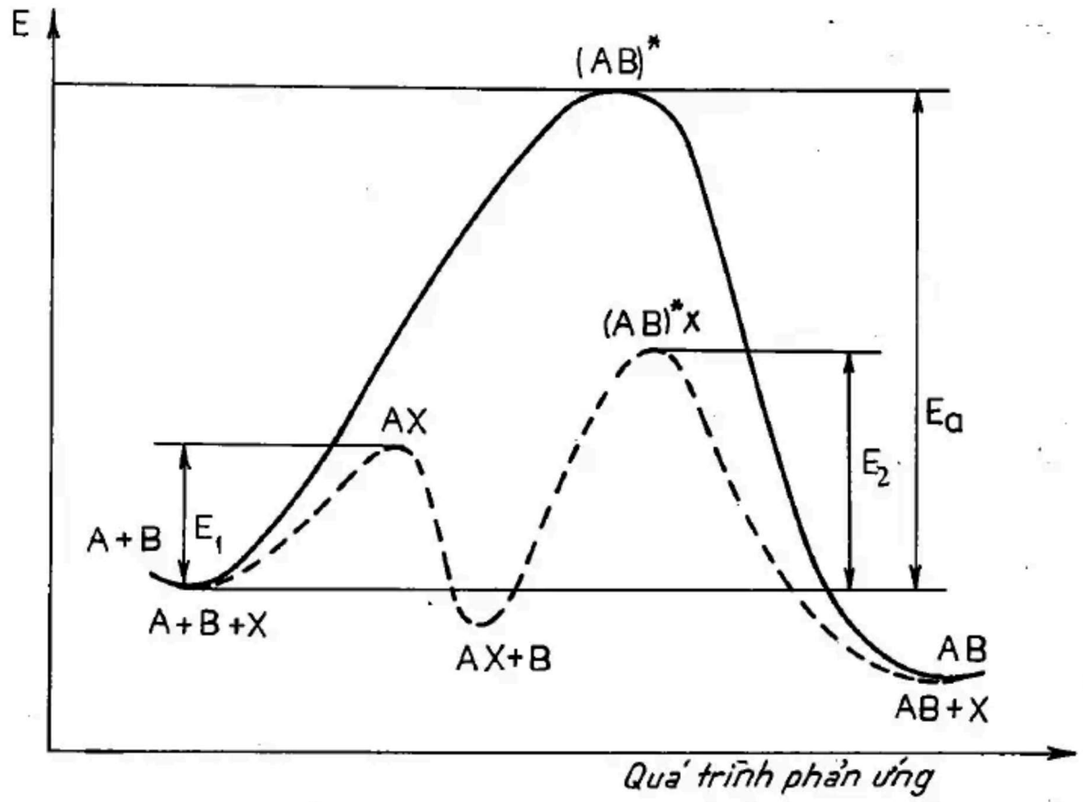
$AX + B = (AB)^*X$ (phức chất hoạt động)

$(AB)^*X = AB + X.$

E_a là năng lượng hoạt hóa của phản ứng không có xúc tác.

E_1, E_2 là năng lượng hoạt hóa của giai đoạn tạo thành hợp chất trung gian và phức chất hoạt động : E_1 và $E_2 < E_a$.

Như vậy dưới tác dụng của chất xúc tác, năng lượng hoạt hóa E_1 và E_2 nhỏ hơn so với trường hợp phản ứng không có xúc tác. Phản ứng lúc này xảy ra nhanh hơn, vận tốc phản ứng tăng mạnh.



Hình 8.4. Ảnh hưởng xúc tác đến phản ứng:
——— phản ứng đồng thể không có xúc tác ;
– – – phản ứng đồng thể có chất xúc tác

8.9.3. Một số tính chất của xúc tác

Chất xúc tác không làm chuyển dịch cân bằng trong phản ứng thuận nghịch vì nó làm tăng vận tốc phản ứng thuận và phản ứng nghịch ở mức độ như nhau. Do vậy chất xúc tác chỉ làm phản ứng mau đạt đến trạng thái cân bằng.

Tính chọn lọc của xúc tác. Nói chung các chất xúc tác có tính chọn lọc. Mỗi chất xúc tác đặc biệt làm tăng mạnh vận tốc cho một hoặc một nhóm phản ứng xác định và mỗi phản ứng đều được xúc tác bằng chất xúc tác riêng biệt.

Ví dụ, rượu etylic với những chất xúc tác khác nhau, cho sản phẩm khác nhau :

– Với xúc tác là Cu ở T = 200 – 250°C cho ta sản phẩm aldehyt ;

- Với xúc tác là Al_2O_3 ở T = 300 - 360°C cho ta sản phẩm etylen ;

- Với xúc tác là $ZnO.Cr_2O_3$ ở T = 400 - 500°C cho ta sản phẩm là butadien ;

- Với xúc tác là H_2SO_4 đặc ở T = 140°C cho ta sản phẩm là ete etylic.

Trong các phản ứng song song, lợi dụng tính chọn lọc của xúc tác, có thể thực hiện phản ứng theo hướng lựa chọn trước.

8.10. CÁC LOẠI PHẢN ỨNG KHÁC

8.10.1. Phản ứng quang hóa

Phản ứng quang hóa là phản ứng xảy ra dưới tác dụng của ánh sáng.

Năng lượng cần thiết để gây ra phản ứng là năng lượng dao động điện từ. Phản ứng quang hóa có thể xảy ra trong pha khí, pha lỏng, pha rắn. Trong thực tế phản ứng quang hóa thường là phản ứng quang hợp ở cây xanh, phản ứng đồng phân hóa, phản ứng dây chuyền, v.v.

Phản ứng quang hóa không tuân theo định luật tác dụng khối lượng.

Phản ứng quang hóa gồm hai giai đoạn sau :

- Giai đoạn sơ cấp là giai đoạn xảy ra dưới tác dụng kích thích của ánh sáng. Khi phân tử chất phản ứng hấp phụ photon chúng bị kích thích hoặc phân ly.

- Giai đoạn thứ cấp là giai đoạn tác dụng hóa học giữa các nguyên tử hay các phân tử đã bị kích thích. Giai đoạn này không cần tác dụng của ánh sáng.

Theo định luật đương lượng quang hóa, mỗi phân tử tham gia phản ứng chỉ hấp thu một lượng tử ánh sáng. Do một mol chất phản ứng hấp thụ năng lượng E để chuyển sang trạng thái hoạt động :

$$E = N_o h\nu = \frac{N_o hC}{\lambda},$$

N_o – số Avogadro ;

ν – tần số ánh sáng ;

λ – độ dài bước sóng ánh sáng ;

C – vận tốc ánh sáng.

Trong phản ứng quang hóa hai giai đoạn, số phân tử thực tế tham gia phản ứng nhỏ hơn số photon bị hấp thụ, vì một số phân tử hấp thụ photon thành phân tử kích thích bị khử hoạt hóa hoặc lại kết hợp trở về chất phản ứng. Để đánh giá khả năng kích thích của ánh sáng người ta đưa ra khái niệm suất lượng tử

$$\gamma = \frac{\text{số phân tử tham gia tương tác}}{\text{số lượng tử được hấp thụ}}$$

Nếu $\gamma = 1$ là phản ứng quang hóa một giai đoạn.

Ví dụ : phản ứng tạo ra H_2O_2 :

$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$

Trong phản ứng này O_2 hấp thụ ánh sáng có bước sóng $\lambda = 1717 - 1725$ Å.

Phản ứng có $\gamma < 1$ là phản ứng quang hóa có suất lượng tử nhỏ hơn đơn vị, như phản ứng phân hủy NH_3 ($\gamma = 0{,}14 - 0{,}20$)

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2.$$

Trong đó NH_3 hấp thụ ánh sáng có $\lambda = 2000 - 2200$ Å. Phản ứng quang hợp của cây xanh có suất lượng tử $\gamma \approx 0{,}1$.

8.10.2. Phản ứng dây chuyền là phản ứng quang hóa có $\gamma \gg 1$

Phản ứng dây chuyền là phản ứng khi thực hiện xong một chu trình tạo ra sản phẩm bền còn có thể tạo ra các phân tử không bền, nguyên tử hay gốc tự do. Những phân tử này là tác nhân cho sự phát sinh những chu trình mới.

Sau đây là cơ chế phản ứng dây chuyền tạo HCl với hydro và khí clo dưới tác dụng của ánh sáng :

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

Đầu tiên : $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$

Sau đó $Cl^{\bullet} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\bullet}$

$H^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\bullet}$.

Phản ứng xảy ra liên tục, mỗi một chu trình trên là một mắt xích trong một chuỗi liên tục. Phản ứng trên gọi là phản ứng chuỗi hay phản ứng dây chuyền. Loại phản ứng này xảy ra theo ba giai đoạn cơ bản : giai đoạn khởi đầu ; giai đoạn phát triển mạch ; giai đoạn tắt mạch.

Ví dụ : phản ứng giữa clo và metan dưới tác dụng của ánh sáng ;

- giai đoạn khởi đầu: $Cl_2 + h\nu = Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$;
- giai đoạn phát triển mạch :

$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow HCl + CH^{\bullet}_3$

$Cl_2 + CH^{\bullet}_3 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$;

- giai đoạn kết thúc :

$CH^{\bullet}_3 + Cl^{\bullet} = CH_3Cl.$

8.10.3. Phản ứng song song

Phản ứng song song là phản ứng xảy ra theo nhiều hướng khác nhau. Ví dụ : khi đun nóng $KClO_3$ thì :

$$6KClO_3 \begin{cases} \rightarrow 2KCl + 3O_2 \\ \rightarrow 3KClO_4 + KCl. \end{cases}$$

Phản ứng phân hủy ở trên xảy ra theo hai hướng. Sự hình thành sản phẩm theo các hướng nhiều hay ít phụ thuộc vào vận tốc từng hướng. Với phản ứng song song bậc 1, người ta chứng minh được là tỷ số nồng độ các sản phẩm phản ứng luôn luôn không thay đổi và bằng tỷ số hằng số vận tốc các hướng.

Phản ứng song song thường hay gặp trong các phản ứng hóa học của các chất hữu cơ.

BÀI TẬP

1) Phản ứng A + 2B → sản phẩm. Lúc đầu C_A^o = 0,03 mol/l; C_B^o = 0,05 mol/l. Hằng số vận tốc k = 0,4. Tìm vận tốc phản ứng ở thời điểm ban đầu và ở thời điểm còn C_A = 0,01 mol/l. Vận tốc sẽ thay đổi thế nào khi giảm thể tích hệ phản ứng đi 10 lần.

2) Khi nghiên cứu phản ứng xà phòng hóa:

$R_1COOR_2 + NaOH \rightarrow R_1COONa + R_2OH$.

người ta thấy rằng: khi nồng độ NaOH tăng lên hai lần thì vận tốc ban đầu của phản ứng tăng lên hai lần. Nếu tăng nồng độ este ta cũng được kết quả như vậy.

Xác định bậc phản ứng và viết phương trình động học của phản ứng trên.

3) Ở 150°C phản ứng kết thúc sau 16 ph. Tính xem ở 200°C và 80°C phản ứng sau bao nhiêu lâu thì kết thúc. Biết hệ số γ = 2,5.

4) Ở 25°C hai phản ứng có vận tốc như nhau. Phản ứng thứ nhất có hệ số nhiệt độ γ = 2, phản ứng thứ hai có γ = 2,5. Hỏi ở 95°C thì tỉ số vận tốc của hai phản ứng đó là bao nhiêu?

5) Hằng số vận tốc phản ứng nào đó ở 20°C bằng 3.10^{-2}. Còn ở 50°C bằng 4.10^{-1}. Hãy tính năng lượng hoạt hóa E_a và vận tốc phản ứng ở 30°C (coi nồng độ các chất bằng đơn vị).

6) Một phản ứng nào đó ở 10°C kết thúc sau 95 s, còn ở 20°C kết thúc sau 60s. Hãy tính năng lượng hoạt hóa E_a?

7) Năng lượng hoạt hóa phản ứng nào đó khi không có xúc tác bằng 75,24 kJ/mol còn khi có mặt xúc tác thì bằng 50,14 kJ/mol. Hỏi khi có mặt xúc tác thì vận tốc phản ứng tăng lên bao nhiêu lần nếu cùng tiến hành ở 25°C.

8) $CH_3I + C_2H_5ONa \rightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$.

T^o,C	0	6	12	18	24	30
$k.10^5$, $mol^{-1}.s^{-1}$	5,6	11,8	24,5	48,8	100	208

a. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên (bằng phương pháp đồ thị).

b. Xác định biểu thức của hằng số vận tốc ?

9) Trong hệ phản ứng $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ thì nồng độ CO tăng từ 0,03 đến 0,12 mol/l, còn nồng độ clo tăng từ 0,02 đến 0,06 mol/l. Hỏi khi đó vận tốc phản ứng tăng lên bao nhiêu lần?

PHẦN GIẢI CÁC BÀI TẬP

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG MỞ ĐẦU

1) Áp dụng định luật đương lượng :

$$\frac{Đ_S}{Đ_{Fe}} = \frac{m_S}{m_{Fe}} \qquad Đ_{Fe} = \frac{5,6 \cdot 16}{3,2} = 28.$$

Đương lượng của FeS:

$$Đ_{FeS} = Đ_{Fe} + Đ_S = 28 + 16 = 44.$$

2) Áp dụng định luật đương lượng :

$$\frac{Đ_{x_1}}{Đ_O} = \frac{100 - 22,23}{22,23}$$

$$Đ_{x_1} = \frac{77,77 \cdot 8}{22,23} = 28$$

$$Đ_{x_2} = \frac{(100 - 30) \cdot 8}{30} = 18,67.$$

3) Theo phản ứng (1):

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Đ_{KMnO_4} = \frac{M}{5} = \frac{158,0}{5} = 31,6$$

Theo phản ứng (2), phương trình khử MnO_4^- ở dạng ion như sau:

$$MnO_4^- + 3e + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$$

$$Đ_{KMnO_4} = \frac{M}{3} = \frac{158,0}{3} = 52,67$$

4) Áp dụng công thức :

$$Đ_{h.c} = \frac{M}{n}$$

Theo phản ứng (1):

$$Đ_{CaCl_2} = \frac{M}{n} = \frac{111}{2} = 55,5$$

Vì số điện tích của canxi tham gia phản ứng (1) là 2.

Theo phản ứng (2) thì số điện tích của canxi tham gia phản ứng là 2, cho nên:

$$Đ_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{M}{n} = \frac{310}{2} = 155$$

Theo phản ứng (3) số điện tích của 2 canxi tham gia phản ứng là 4, nên :

$$Đ_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{M}{n} = \frac{310}{4} = 77,5$$

5) Áp dụng công thức:

$$Đ_{n.tố} = \frac{A}{n}$$

Trong phân tử $NaNO_3$, nitơ có số oxy hóa +5, nên

$$Đ_N = \frac{14}{5} = 2,8$$

Trong phân tử N_2O, nitơ có số oxy hóa là +1, nên

$$Đ_N = \frac{14}{1} = 14$$

Trong phân tử NO_2, nitơ có số oxy hóa là +4, nên

$$Đ_N = \frac{14}{4} = 3,5$$

Như vậy, đối với các nguyên tố có bao nhiêu số oxy hóa thì sẽ có bấy nhiêu giá trị đương lượng tương ứng.

6) Áp dụng định luật đương lượng:

$$\frac{Đ_O}{Đ_{kl}} = \frac{m_O}{m_{kl}} \Rightarrow \frac{m_O}{Đ_O} = \frac{m_{kl}}{Đ_{kl}}$$

Mặt khác

$$\frac{Đ_{halogen}}{Đ} = \frac{m_{halogen}}{m_{kl}} \Rightarrow \frac{m_{halogen}}{Đ_{halogen}} = \frac{m_{kl}}{Đ_{kl}}$$

$$\frac{m_{halogen}}{Đ_{halogen}} = \frac{m_O}{Đ_O} \Rightarrow \frac{3,17}{Đ_{halogen}} = \frac{0,2}{8}$$

$$Đ_{halogen} = \frac{3,17 \cdot 8}{0,2} = 126,8$$

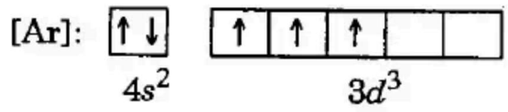
Vì vậy halogen đó là iot.

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG I

1) * Nguyên tố A có $Z = 23$ có $23e$ có cấu hình điện tử

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$$

và có công thức orbitan là:

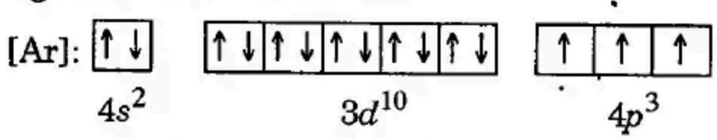


Nguyên tố này ở chu kỳ 4, phân nhóm phụ nhóm V, nó là kim loại có 2 điện tử ở lớp ngoài cùng, vì vậy thể hiện tính khử là chủ yếu, dễ mất $2e$ để biến thành ion A^{2+}.

* Nguyên tố B có $Z = 33$ có $33e$, có cấu hình điện tử:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$$

và có công thức orbitan là:

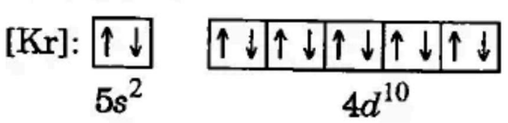


Nguyên tố B ở chu kỳ 4, phân nhóm chính nhóm V, nó là phi kim có 5 điện tử ở lớp ngoài cùng, vì vậy thể hiện tính oxy hóa là chủ yếu, dễ thu thêm $3e$ để biến thành ion B^{3-}.

* Nguyên tố C có $Z = 48$ có $48e$, có cấu hình điện tử:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}$$

và có công thức orbitan là:



Nguyên tố C ở chu kỳ 5, phân nhóm phụ nhóm II, có 2 điện tử ở lớp ngoài cùng, vì vậy thể hiện tính khử là chủ yếu, để mất $2e$ để biến thành ion C^{2+}.

2) Cấu hình điện tử của các ion :

$_{17}Cl^-$ có 18e $\quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

$_{17}Cl^{5+}$ có 12e $\quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

$_{17}Cl^{7+}$ có 10e $\quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

$_{26}Fe$ có 26e $\quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$

$_{26}Fe^{2+}$ có 24e $\quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$

$_{26}Fe^{3+}$ có 23e $\quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$

Lớp vỏ ngoài cùng của ion Cl^- có 8e nên không có khả năng thu thêm điện tử ion Cl^- chỉ có thể nhường một hoặc một số điện tử để chuyển thành Cl^-, Cl^{3+}, Cl^{5+}, Cl^{7+}. Khi đó nó có thể hiện tính khử.

Ion Cl^{5+} có lớp vỏ ngoài cùng là 2e chưa bão hòa hay giả bão hòa nên nó có thể thu thêm điện tử để chuyển thành ion Cl^{3+}, Cl^+, Cl^- (tính oxy hóa). Hoặc nhường thêm hai điện tử chuyển thành ion Cl^{7+} (tính khử).

Ion Cl^{7+} có lớp vỏ ngoài cùng là 2e (bão hòa), không có khả năng nhường điện tử. Nó chỉ có khả năng nhận điện tử để chuyển thành các ion có oxy hóa thấp hơn (tính oxy hóa).

Cùng cách giải thích tương tự, ta có:

Fe chỉ có tính khử.

Fe^{2+} có cả tính khử và tính oxy hóa.

Fe^{3+} có tính oxy hóa.

3) Cấu hình điện tử của các nguyên tố

$Z = 12$ $\quad$ [Ne] $\quad 3s^2$

$Z = 20$ $\quad$ [Ar] $\quad 3s^2$

$Z = 30$ $\quad$ [Ar] $\quad 4s^2\ 3d^{10}$

$Z = 56$ $\quad$ [Xe] $\quad 6s^2$

$Z = 80$ $\quad$ [Xe] $\quad 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}$

Chúng có số thứ tự nhóm bằng nhau vì đều có hai điện tử hóa trị.

Các nguyên tố có Z = 12; 20; 56 thuộc nhóm IIA (phân nhóm chính nhóm II) vì điện tử đang phân bố vào phân lớp *s*. Chúng là các kim loại kiềm thổ, cả ba đều là những kim loại mạnh.

Các nguyên tố có Z = 30; 80 vì có điện tử đang phân bố vào phân lớp *d*, chúng thuộc nhóm IIB (phân nhóm phụ nhóm II), cả hai đều có tính kim loại yếu hơn và là những nguyên tố *d*.

4) a. Theo dãy năng lượng nguyên tử không tồn tại phân lớp $2d$.

Theo nguyên lý Pauli phân lớp *s* có tối đa là hai điện tử nên không thể có $3s^3$.

Như vậy có tồn tại các nguyên tố nhiều điện tử mà nguyên tử có một trong các phân lớp: $4s^1$, $5f^{13}$ và $4p^1$

b. Các nguyên tố có số điện tử ở các phân lớp ngoài cùng là: $3s^2\ 3p^4$, ở chu kỳ 3, vì nó có lớp điện tử ngoài cùng là lớp thứ ba. Số điện tử hóa trị: 2 + 4 = 6. Nó ở nhóm VIA (phân nhóm chính nhóm VI).

Nguyên tố $4s^2\ 3d^4$ có lớp vỏ ngoài cùng là lớp thứ tư, nên nó thuộc chu kỳ 4. Số điện tử hóa trị: 2 + 4 = 6, nên nó ở nhóm VIB (điện tử đang phân bố vào phân lớp *d*) tức là nhóm VI phân nhóm phụ.

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG II

1) Theo phương pháp VB các phân tử sau đây có công thức cấu tạo:

$$N \equiv N,\ O = O,\ F - F$$

Mỗi một gạch là một liên kết cộng hóa trị tức là một cặp điện tử dùng chung.

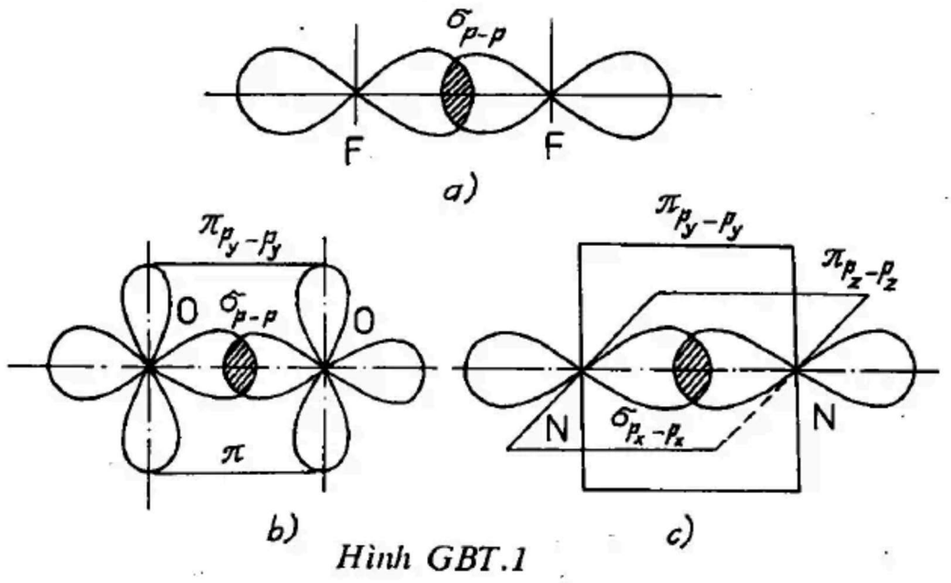
Phân tử N_2 được đảm bảo bằng ba liên kết: một liên kết σ_{p-p} và hai liên kết π_{p-p} (hình GBT.1C).

Phân tử F_2 được đảm bảo bằng một liên kết σ_{p-p} (hình GBT.1a).

Phân tử O_2 được đảm bảo bằng hai liên kết: một liên kết σ_{p-p} và một liên kết π_{p-p} (hình GBT.1b)

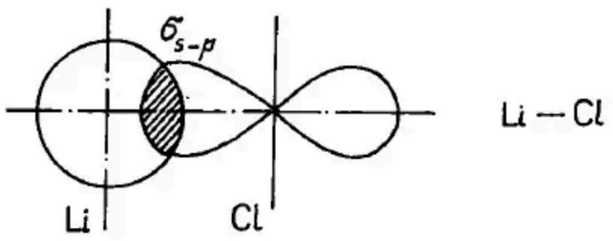
Thứ tự sắp xếp theo độ bền vững của phân tử:

F - F < O = O < N ≡ N



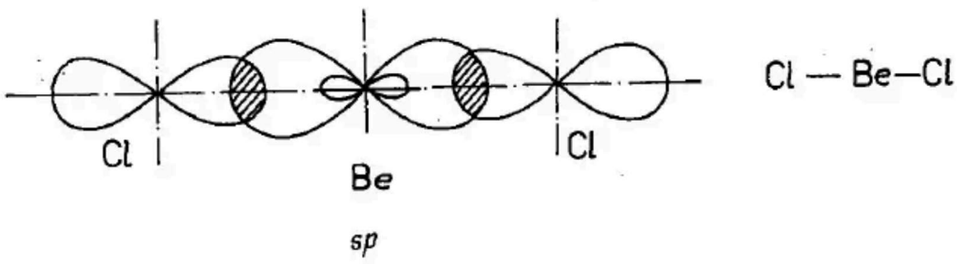
Hình GBT.1

2) Phân tử LiCl có cấu hình hình học là đường thẳng (hình GBT.2).



Hình GBT.2

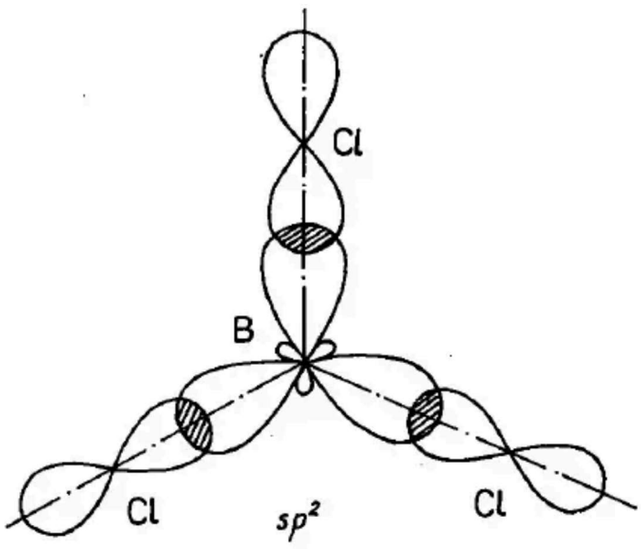
Phân tử $BeCl_2$ có cấu hình hình học là đường thẳng do sự lai hóa *sp* của nguyên tử Be quyết định (hình GBT.3).



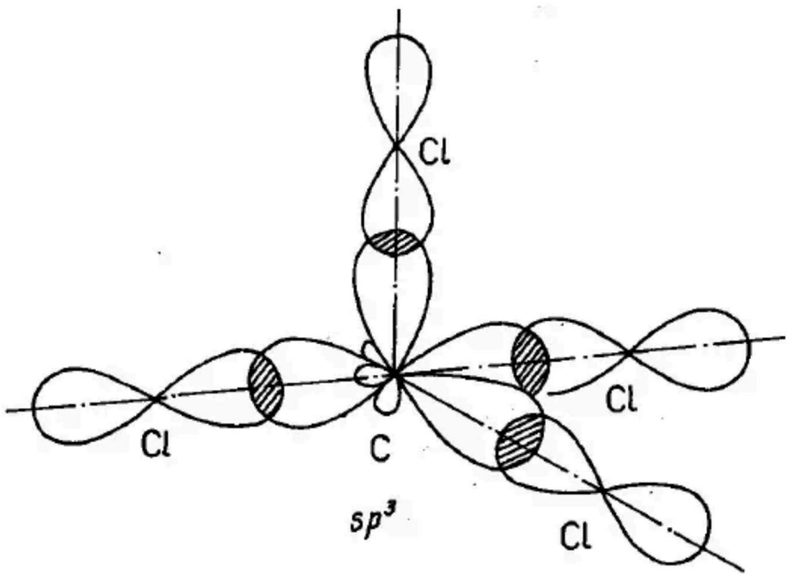
Hình GBT.3

Phân tử BCl_3 có cấu hình hình học là tam giác đều do sự lai hóa sp^2 của các orbitan hóa trị thuộc nguyên tử trung tâm B quyết định (hình BGT. 4).

Phân tử CCl_4 có cấu hình hình học là tứ diện đều, do sự lai hóa sp^3 của các orbitan hóa trị thuộc nguyên tử cacbon quyết định (hình GBT.5).



Hình GBT.4

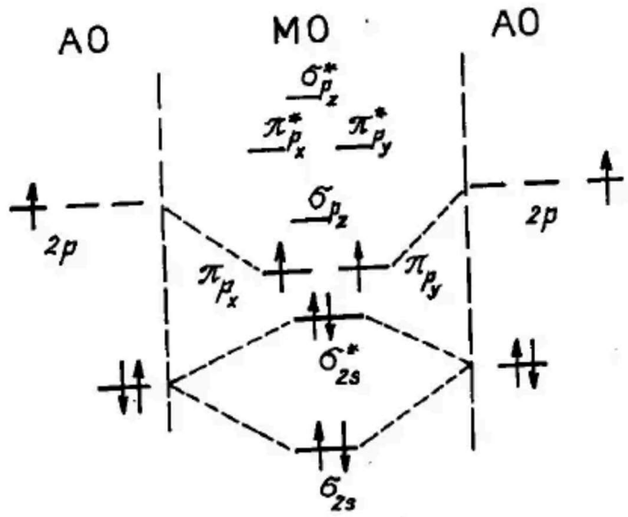


Hình GBT.5

3) Sơ đồ năng lượng của các phân tử B_2 (hình GBT.6).

Cấu hình B_2:

$$\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \pi_{2p_y}^1 \approx \pi_{2p_z}^1$$



Hình GBT.6

Cộng hóa trị của bo (hay số liên kết)

$$N = \frac{6 - 4}{2} = 1$$

Bo là chất thuận từ vì có hai điện tử độc thân $\left(\sum S = \frac{1}{2}\right)$. Sơ đồ năng lượng của C_2, N_2 cùng tương tự như B_2.

Cấu hình của C_2:

$$\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \pi_{2p_y}^2 \approx \pi_{2p_z}^2$$

Cộng hóa trị của cacbon:

$$N = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Cacbon là chất nghịch từ vì trong phân tử không có điện tử độc thân ($\sum S = 0$).

Cấu hình của N_2:

$$\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \pi_{2p_y}^2 \approx \pi_{2p_z}^2\ \sigma_{2p_x}^2$$

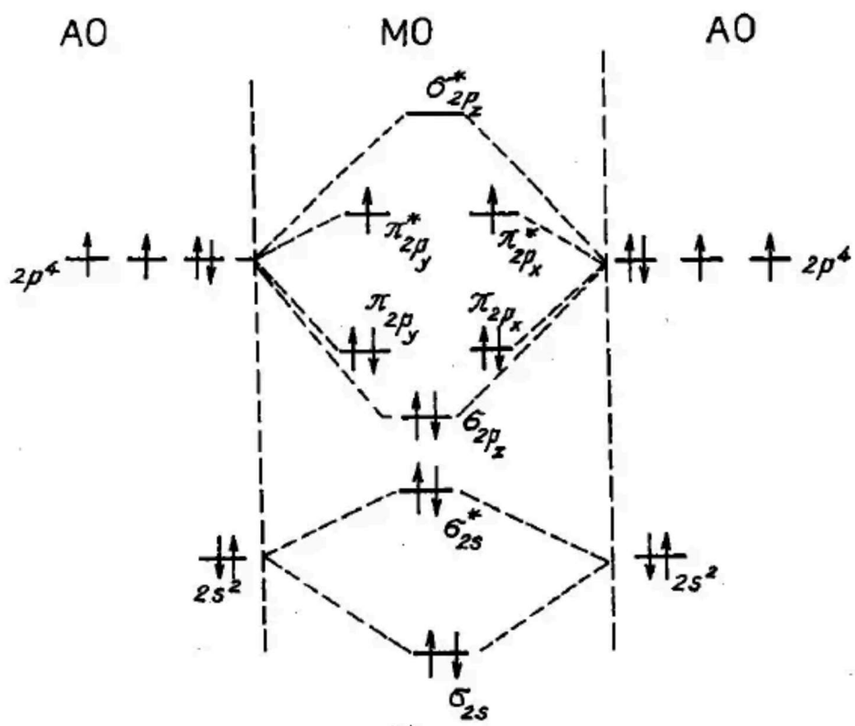
Cộng hóa trị của nitơ:

$$N = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

Nitơ là chất nghịch từ vì trong phân tử không có điện tử độc thân.

Các điện tử bổ sung phân bố vào các orbitan tiếp theo có năng lượng cao hơn tuân theo nguyên lý vững bền, nguyên lý Pauli và quy tắc Hund.

Ở nguyên tử oxy (sơ đồ năng lượng trong hình GBT.7) và flo có trạng thái năng lượng orbitan *s* và *p* ở xa nhau nên không che phủ với nhau do đó dãy năng lượng phân tử theo thứ tự sau:



Hình GBT.7

F_2: $\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p_x}^2\ \pi_{2p_y}^2 \approx \pi_{2p_x}^2\ \pi_{2p_x}^{*2} \approx \pi_{2p_z}^{*2}\ \sigma_{2p_x}^*$

O_2: $\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p_x}^2\ \pi_{2p_y}^2 \approx \pi_{2p_z}^2\ \pi_{p_y}^{*1} \approx \pi_{p_z}^{*1}\ \sigma_{2p_x}^*$

$$N = \frac{8-4}{2} = 2$$

Oxy là chất thuận từ vì có hai điện tử độc thân $\left(\sum S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1\right)$.

Phân tử F_2 có sơ đồ năng lượng tương tự như O_2. Hai điện tử tiếp theo bổ sung vào hai orbitan $\pi_{2p_y}^* \approx \pi_{2p_z}^*$

$$N = \frac{8-6}{2} = 1$$

4) Vẽ sơ đồ năng lượng của phân tử oxy (hình GBT.7). Sơ đồ năng lượng của ion O_2^+ kém phân tử oxy một điện tử, như vậy số liên kết là:

$$N = \frac{8-3}{2} = 2{,}5$$

Ion O_2^- hơn phân tử oxy một điện tử điền vào orbitan $\pi_{2p_y}^* \approx \pi_{2p_z}^*$, như thế số liên kết hay hóa trị là:

$$N = \frac{8-5}{2} = 1{,}5$$

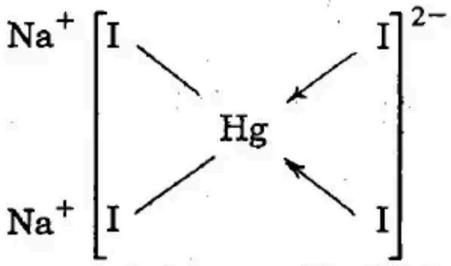
Ion O_2^{2-} hơn phân tử oxy hai điện tử. Hai điện tử này điền vào $\pi_{2p_y}^* \approx \pi_{2p_z}^*$. Như vậy số liên kết cộng hóa trị là:

$$N = \frac{8-6}{2} = 1$$

Như vậy độ dài liên kết càng lớn nếu số liên kết càng giảm. Độ dài liên kết ngắn nhất là ion O_2^+ và dài nhất là ion O_2^{2-}. Vậy ion O_2^+ là bền nhất.

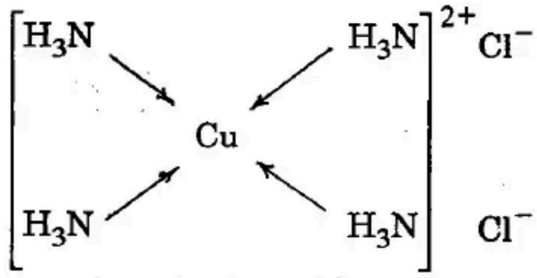
Đối với phân tử N_2, các ion N_2^{2-}, N_2^{2+} làm tương tự. Phân tử N_2 bền nhất và có độ dài liên kết ngắn nhất.

5) Phân tử $Na_2[HgI_4]$ có công thức cấu tạo:



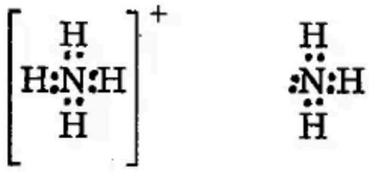
Phân tử natri tetraiodomercuat $Na_2[HgI_4]$ có hai liên kết ion của hai ion natri với ion phức $[HgI_4]^{2-}$. Trong nội cầu, nguyên tử trung tâm Hg có hai liên kết cộng hóa trị phân cực thông thường và hai liên kết cộng hóa trị kiểu cho – nhận với bốn nguyên tử iot.

Phân tử $[Cu(NH_3)_4Cl_2$ có tồn tại hai liên kết ion giữa hai ion Cl^- với ion phức tetraamino đồng (II). Trong ion phức tồn tại bốn liên kết giữa nguyên tử trung tâm đồng hóa trị hai với bốn nguyên tử nitơ có cặp điện tử chưa sử dụng của bốn phân tử NH_3 theo cơ chế cho – nhận:



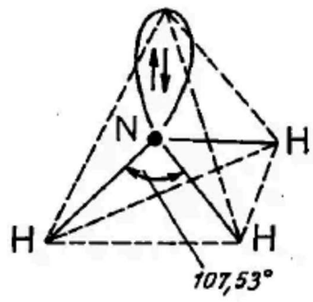
Liên kết cho – nhận ký hiệu bằng mũi tên từ nguyên tử cho điện tử đến nguyên tử hay ion nhận điện tử.

6) Ở ion NH_4^+ và phân tử NH_3 lớp điện tử hóa trị của nguyên tử nitơ chứa bốn cặp điện tử:



Cả hai trường hợp các orbitan của nguyên tử nitơ ở trạng thái lai hóa sp^3. Khi đó trục của các orbitan hướng đến đỉnh của tứ diện.

Ở ion NH_4^+ tất cả các đỉnh của tứ diện đều có các nguyên tử hydro chiếm giữ. Tâm tứ diện là nguyên tử nitơ. Ở phân tử NH_3 các nguyên tử hydro chỉ chiếm ba đỉnh của tứ diện, còn đỉnh thứ tư là cặp điện tử tự do. Bởi vậy dạng hình học của phân tử NH_3 là hình chóp tam giác (hình GBT.8), góc giữa các liên kết là 107, 53°.



Hình GBT.8

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG III

1) Theo đầu bài:

V_{O_2} trong hỗn hợp tăng lên 3 lần là $\frac{6}{2}$

V_{SO_2} trong hỗn hợp tăng lên 1,5 lần là $\frac{6}{4}$

nên áp suất riêng phần giảm đi với số lần tương ứng:

$$P_{O_2} = \frac{100}{3}\text{ kPa} = 33{,}3\text{ kPa};$$

$$P_{SO_2} = \frac{100}{1{,}5}\text{ kPa} = 66{,}7\text{ kPa}.$$

2) Thể tích N_2 tăng lên $\frac{0{,}06}{0{,}04} = 1{,}5$

Áp suất sau khi trộn là:

$$P_{N_2} = \frac{96}{1{,}5} = 64\text{ kPa},$$

$$P_{O_2} = p_{tp} - p_{N_2} = 97{,}6 - 64 = 33{,}6\text{ kPa}.$$

Áp suất của oxy trước khi trộn là:

$$33,6 \;.\; 3 = 100,8 \text{ kPa}.$$

Vì thể tích của oxy sau khi trộn gấp ba lần thể tích oxy trước khi trộn.

3) $p_1 = p_{H_2} = p_{tp} - p_{H_2O} = 98,7 - 3,4 = 95,3$ kPa.

Thể tích hydro ở điều kiện tiêu chuẩn:

$$V_o = V_1 \frac{T_o \cdot p_o}{T_1 \cdot p_1}$$

$p_o = 101,325$ kPa

$T_o = 273^o$ K ; $T_1 = 299^o$ K

$p_1 = 95,3$ kPa

$V_1 = 0,25 \;.\; 10^{-3}$ m^3

$$V_o = \frac{95,3 \;.\; 273 \;.\; 0,25 \;.\; 10^{-3}}{101,325 \;.\; 299} = 0,205 \;.\; 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Khối lượng khí hydro là:

$$\frac{2 \;.\; 0,205\, l}{22,4\, l} = 0,0184 \text{ g}$$

4) Áp suất tỷ lệ nghịch với thể tích theo công thức:

a. $\dfrac{p_1}{p_2} = \dfrac{V_2}{V_1}$

Vì vậy áp suất của khí A và của khí B sau khi trộn là:

$$p_A = \frac{700 \;.\; 2}{5} = 280\text{mmHg},$$

$$p_B = \frac{800 \;.\; 3}{5} = 480\text{mmHg}.$$

b. Áp suất toàn phần là:

$$p_{tp} = 280 + 480 = 760 \text{ mmHg} = 101,325 \text{ kPa}.$$

c. Áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$pV = nRT$$

$$n = n_{H_2} - n_{O_2}$$

$$p_{H_2} V = n_{H_2} RT$$

do đó $$n_{H_2} = \frac{p_{H_2} \cdot V}{RT} = \frac{280 \,.\, 5000}{300 \,.\, 62400} = 0{,}074$$

$R = 624000$ ml.mmHg.K^{-1}mol^{-1}

$$n_{O_2} = \frac{480 \,.\, 5000}{300 \,.\, 62400} = 0{,}14$$

$$m_{H_2} = 2 \,.\, n_{H_2} = 0{,}000074.2 = 0{,}148 \text{ g}$$

$$m_{O_2} = 32 \,.\, n_{O_2} = 0{,}00448 = 4{,}48 \text{ g}$$

5) a. Phân tử lượng trung bình của hỗn hợp là:

$$M = \frac{M_{Cl_2} \cdot n_{Cl_2} + M_{Br_2} \cdot n_{Br_2} + M_{O_2} \cdot n_{O_2}}{n_{Cl_2} + n_{Br_2} + n_{O_2}} =$$

$$= \frac{71 \dfrac{60}{71} + 160 \dfrac{25}{160} + 32 \dfrac{15}{32}}{\dfrac{60}{71} + \dfrac{25}{160} + \dfrac{15}{32}} = \frac{100}{\dfrac{60}{71} + \dfrac{25}{160} + \dfrac{15}{32}} = 68$$

b. Theo định luật Avogadro ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi, thể tích các chất khí tỷ lệ với số mol, nên thành phần thể tích chính là thành phần mol :

$$\%\, Cl_2 = \frac{n_{Cl_2}}{n_{Cl_2} + n_{Br_2} + n_{O_2}} \,.\, 100\% = \frac{0{,}845 \,.\, 100\%}{1{,}471} = 57{,}3\% \ ;$$

$$\%\, Br_2 = \frac{0{,}156}{1{,}471} \,.\, 100\% = 10{,}5\% \ ;$$

$$\%\, O_2 = 100\% - (57{,}3\% + 10{,}5\%) = 39{,}2\% \ .$$

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG IV

1) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$; ΔH_x

a. Khi P = const:

$$\Delta H_x = \Delta H^o_{s,\,CO_2} + 2.\Delta H^o_{s,\,H_2O} - \Delta H^o_{s,\,CH_4}$$

Vậy $$\Delta H^o_{s,\,CH_4} = \Delta H^o_{s,\,CO_2} + 2\Delta H^o_{s,\,H_2O} - \Delta H_x$$

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{cháy},\,CH_4} = -\,890\,910 \text{ J/mol.}$$

$\Delta H^o_{s,\,CH_4} = -286\,831 - 2\,.\,395\,018 + 890\,910 = -74\,980$ J/mol.

b. Khi V = const.

$$C + 2H_2 = CH_4;\ \Delta U^o_{s,\,CH_4}$$

$$\Delta U^o = \Delta H^o - \Delta nRT;$$

$$\Delta n = n_{CH_4} - n_{H_2} = 1 - 2 = -1.$$

$\Delta U^o = -74930 - (-1)\ 8{,}315\ .\ 298 = -72\ 452$ J/mol.

2) a. $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O;\ \Delta H_a$

b. $Fe_2O_3 + \frac{3}{2}C = 2Fe + \frac{3}{2}CO_2;\ \Delta H_b$

c. $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2;\ \Delta H_c$

$$\Delta H_a = 3\Delta H_{s,\,H_2O} - \Delta H_{s,\,Fe_2O_3}$$

$$\Delta H_b = 3\Delta H_{s,\,CO_2} - 2\Delta H_{s,\,Fe_2O_3}$$

$$DH_c = 3\Delta H_{s,\,CO_2} - 2\Delta H_{s,\,Fe_2O_3} - 3\Delta H_{s,\,CO}$$

$\Delta H_a = -3\,.\,241\ 800 + 822\ 200 = +96\ 800$ J

$\Delta H_b = \frac{3}{2}\ .\ (-393\ 500) + 822\ 200 = 231950$ J

$\Delta H_c = 3\,.\,(-393500) + 822\,200 + 3\,.\,110\,500 = -26800$ J

$\Delta H_b > \Delta H_a > \Delta H_c$.

Như vậy phản ứng khử Fe_2O_3 bằng CO là thích hợp hơn cả.

3) $\Delta S_T = R\ln\frac{V_2}{V_1}$

$V_2 = 10\ V_1$

$\Delta S_T = 2{,}3R\lg 10$

$\Delta S_T = 2{,}3\,.\,8{,}315 = 19{,}12$ J/mol.độ.

4) $C + CO_2 = 2CO$

$\Delta S_{pư} = 2S_{CO} - S_C - S_{CO_2} =$

$= 2 . 193,4 - 5,74 - 213,6 = 167,46$ J/độ.

5) $CaO(r) + CO_2(k) = CaCO_3(r)$

$\Delta G^o_T = \Delta H^o_T - T.\Delta S^o_T$

Khi $\Delta C_p = const$

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT = \Delta H^o_{298} + \Delta C_p(T - 298).$$

$$\Delta S^o_T = \Delta S^o_{298} + \int_{298}^{T} C_p \frac{d\,T}{T} = \Delta S^o_{298} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$$

$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{s,298,CaCO_3} - \Delta H^o_{s,298,CaO} - \Delta H^o_{s,298,CO_2} =$

$= -1206,87 + 635,09 + 393,51 = -178,27$ kJ $= -178\,270$ J

$\Delta S^o_{298} = S^o_{298,CaCO_3} - S^o_{298,CaO} - S^o_{298,CO_2} =$

$= 92,9 - 39,7 - 213,64 = -160,44$ J/độ

$\Delta C^o_p = C^o_{p,CaCO_3} - C^o_{p,CaO} - C^o_{p,CO_2}$

$= 81,88 - 42,80 - 37,13 = 1,95$ J/độ

$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - 298 . \Delta S^o_{298} =$

$= -178\ 270 + 298 . 160,44 = -130\ 458,88$ J

$\Delta H^o_T = -178\ 270 + 1,95(T - 298)$

$\Delta H^o_{1200} = -178\ 270 + 1,95\ (1200 - 298) = -176511,1$ J

$$\Delta S^o_{1200} = -160,44 + 1,95 \ln \frac{1200}{298} = -157,72 \text{ J/độ}$$

$\Delta G^o_{1200} = -176511,1 + 1200 . 157,72 = 12752,9$ J

Vậy ở 25°C: $\Delta G^o_{1200} < 0$ phản ứng tự diễn biến

ở 927°C: $\Delta G^o_{1200} > 0$ phản ứng theo chiều nghịch.

6) $Fe_2O_3(r) + 3CO(k) = 2Fe(r) + 3CO_2(k)$

ở $T = 298°K$

$$\Delta H^o_{298} = 3\Delta H^o_{s,CO_2} - \Delta H^o_{s,Fe_2O_3} - 3\Delta H^o_{s,CO}$$

$$\Delta H^o_{298} = 3(-393,51) + 822,20 - 3(-110,52) = -26,77 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^o_{298} = 3S^o_{CO_2} + 2S^o_{Fe} - S^o_{Fe_2O_3} - 3S^o_{CO} =$$

$$= 3(+213,64) + 2 \,.\, 27,15 - 90,0 - 3 \,.\, 197,91 = 14,49 \text{ J/độ.}$$

$$\Delta C_{p,298} = 3C^o_{p,CO_2} + 2C^o_{p,Fe} - C^o_{p,Fe_2O_3} - 3C^o_{p,CO} =$$

$$= 3 \,.\, (37,13) + 2 \,.\, 25,23 - 104,8 - 3 \,.\, 29,14 = -30,37 \text{ J/độ.}$$

Bỏ qua sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ thì :

$$\Delta G_{1000} = \Delta H^o_{298} + \Delta C_p(1000 - 298) - T\Delta S^o_{298} - T\Delta C_p \ln \frac{1000}{298} =$$

$$= -26770 - 30,37.702 - 1000 \left(14,49 - 30,37 \,.\, 2,3 \lg \frac{1000}{298}\right) =$$

$$= -48114,97 \text{ J.}$$

7) Để biết nhôm oxyt có thể khử thành kim loại bằng khí hydro không, ta phải tính $\Delta G^o_{pư}$ ở 427°C của phản ứng sau:

$$Al_2O_3 + 3H_2 = 2Al + 3H_2O(k)$$

$$\Delta H^o_{pư,298} = 3\Delta H^o_{s,H_2O} - \Delta H^o_{s,Al_2O_3} = 3 \,.\, (-241,83) + 1669,79 =$$

$$= 944,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^o_{298,pư} = 3S^o_{H_2O} + 2S^o_{Al} - S^o_{Al_2O_3} - 3S^o_{H_2} =$$

$$= 3 \,.\, 188,72 + 2 \,.\, 28,32 - 50,99 - 3 \,.\, 130,59 = 180,04 \text{ J/độ.}$$

$$\Delta C_{p,298} = 3C^o_{p,H_2O} + 2C^o_{p,Al} - C^o_{p,Al_2O_3} - 3C^o_{H_2} =$$

$$= 3 \,.\, 33,58 + 2 \,.\, 24,34 - 78,99 - 3 \,.\, 28,84 = -16,08 \text{ J/độ.}$$

Bỏ qua sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ ta có:

$$\Delta G_{pư,700} = 944300 - 16,08(700 - 298) + \left(180,04 - 16,08 \lg \frac{700}{298}\right) 700 =$$

$$= 93\ 998,12 \text{ J} > 0.$$

Vậy không thể thực hiện được phản ứng khử Al_2O_3 bằng khí hydro.

8) $H_2S(k) + \frac{3}{2} O_2(k) = H_2O(l) + SO_2(k)$

$$\Delta H^o_{pu,298} = \Delta H^o_{s,H_2O(l)} + \Delta H^o_{s,SO_2} - \Delta H^o_{s,H_2S} =$$

$$= -285,84 - 298,06 + 20,15 = -563,75 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{pu,298} = S^o_{p,H_2O} + S_{p,SO_2} - S^o_{H_2S} - \frac{3}{2} S^o_{p,O_2} =$$

$$= 69,94 + 248,52 - 205,63 - \frac{3}{2} . 205,03 = -194,71 \text{ J/độ.}$$

$$\Delta C_{p,298} = C_{p,H_2O} + C_{p,SO_2} - C_{H_2S} - \frac{3}{2} C_{p,O_2} =$$

$$= 73,30 + 39,79 - 39,97 - \frac{3}{2} . 29,36 = 28,33 \text{ J/độ.}$$

Bỏ qua sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ ta có:

$$\Delta G^o_{pu.303} = -563750 + 28,33 . 5 - \left(194,71 + 28,33 \ln \frac{303}{298}\right) 303$$

$$= -563\ 802,59 \text{ J} < 0$$

Phản ứng thực hiện được rất dễ dàng.

9) Phản ứng cháy của etan:

$$C_2H_6(k) + 3,5\ O_2(k) = 2CO_2(k) + 3H_2O(h)$$

$$\Delta H_{pu,298} = 3\Delta H^o_{s,H_2O} + 2\Delta H^o_{s,H_2O} - \Delta H^o_{s,C_2H_6} =$$

$$= 3(-241,83) + 2(-393,51) + 84,67 = -1512,51 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^o_{pu,298} = 3S^o_{H_2O} + 2S^o_{CO_2} - S^o_{C_2H_6} - 3,5S^o_{O_2} =$$

$$= 3 . 188,72 + 2 . 213,64 - 229,40 - 3,5 . 205,03 = 46,34 \text{ J/độ.}$$

$$\Delta C^o_{pu,298} = 3C^o_{p,H_2O} + 2C^o_{p,CO_2} - C^o_{p,C_2H_6} - 3,5C^o_{p,O_2} =$$

$$= 3 . 33,58 + 2 . 37,13 - 52,65 - 3,5 . 29,36 = 19,59 \text{ J/độ.}$$

Bỏ qua sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ thì:

$$\Delta G^o_{pu,500} = -1512\ 510 + 19,59 . 202 - 500\left(46,34 + 19,59 \ln \frac{500}{298}\right) =$$

$$= -1\ 508\ 496,34 \text{ J} < 0.$$

10) Tính ΔG của phản ứng:

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe \qquad (a)$$

$$\Delta H^o_{pu,298} = 3\Delta H^o_{s,Al_2O_3} - \Delta H^o_{s,Fe_2O_3} =$$

$= -1669,79 + 822,2 = -847,59$ kJ $= -847\ 590$ J

$\Delta S^o_{pu,298} = S^o_{Al_2O_3} + 2S^o_{Fe} - 2S^o_{Al} - S^o_{Fe_2O_3} =$

$= 50,99 + 2 . 27,15 - 2 . 6,76 - 90,0 =$

$= 41,35$ J/độ.

$\Delta C^o_{pu,p} = C^o_{p,Al_2O_3} + 2C^o_{p,Fe} - 2C^o_{p,Al} - C^o_{p,Fe_2O_3} =$

$= 78,99 + 2 . 25,23 - 2 . 24,34 - 104,6 =$

$= -23,83$ J/độ.

$\Delta G^o_{pu,298} = -847\ 590 - 298 . 41,35 = -859\ 912,3$ J < 0.

Phản ứng (a) có $\Delta G < 0$ xảy ra được. Còn phản ứng (b) có $\Delta G > 0$ không xảy ra được.

11) $\Delta G^o_T = -RT\ln K_p$

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P^{1/2}_{O_2}}$$

$$\lg K_p = \frac{\Delta G^o_T}{2,3RT} = \frac{232\ 575}{2,3 . 8,315 . 298} = 40,8091$$

$$K_p = 6,993 . 10^{40}$$

12) Từ $\dfrac{d\ln K_p}{dT} = \dfrac{\Delta H^o_T}{RT^2}$

Ta có: $\Delta H^o_T = RT^2 \dfrac{d\ln K_p}{dT}$

$$\ln K_p = 2,3\lg K_p = \frac{2,3 . 9586}{T} - 0,44\ln T + 2,3 . 2,16$$

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{2,3 . 9586}{T^2} - \frac{0,44}{T} = \frac{\Delta H^o_T}{RT^2}$$

$\Delta H^o_{500} = -2,3 . 9586 . 8,315 - 0,44 . 8,315 . 500 = -185156,75$ J

$\Delta G^o_{500} = -RT\ln K_p = -2,3RT\lg K_p =$

$= -2,3 . 8,315 . 9586 + 2,3 . 8,315 . 220\lg 500 -$

$$- 2{,}3 \cdot 8{,}315 \cdot 500 \cdot 2{,}16 = -198\ 091{,}57 \text{ J}.$$

$$\Delta S^{o}_{500} = \frac{\Delta H_{500} - \Delta G_{500}}{500} = \frac{-185\ 156{,}75 + 198\ 091{,}57}{500} = 25{,}56 \text{J/độ}.$$

hoặc $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) P = -\Delta S = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right) = (-2{,}3\, RT \lg K_p)$

$$\Delta S^{o}_{500} = 0{,}044R \ln T + 0{,}44R + 2{,}16 \cdot 2{,}3R =$$
$$= 0{,}44 \cdot 8{,}315 \cdot 2{,}31 \lg 500 + 0{,}44 \cdot 8{,}315 -$$
$$- 2{,}16 \cdot 2{,}3 \cdot 8{,}315 = 25{,}56 \text{ J/độ}.$$

13) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ (h)

$$T = 273 + 500 = 773$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -241\ 830 \text{ J}$$

$$\Delta S^{o}_{298} = 188{,}72 - 130{,}59 - \frac{1}{2} \cdot 205{,}03 = -44{,}28 \text{ J/độ}$$

$$\Delta C_{p,298} = 33{,}58 - 28{,}84 - \frac{1}{2} \cdot 29{,}36 = -9{,}94 \text{ J/độ}$$

$$\Delta G^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT - T\Delta S^{o}_{298} - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta G^{o}_{T} = -241\ 830 - 9{,}94(T - 298) + 42{,}28T + T9{,}94 \ln \frac{T}{298}$$

$$= -238\ 868 - 22{,}22T + 9{,}94\, T \ln T = -RT \ln K_p.$$

$$\ln K_p = \frac{238\ 868}{RT} - \frac{9{,}94}{R} \ln T + \frac{22{,}22}{R} = \frac{28727}{T} - 1{,}19 \ln T + 2{,}67$$

$$\lg K_p = \frac{12490}{T} - 1{,}19 \lg T + 1{,}16$$

$$\lg K_{p,773} = \frac{12490}{773} - 1{,}19 \lg 773 + 1{,}16 = 13{,}88$$

$$K_{p,773} = 7{,}6 \cdot 10^{13}$$

14) $CO(k) + H_2(h) \rightleftharpoons CO_2(k) + H_2(k)$

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = 1$$

$[CO_2] = [H_2] = x$

$[CO] = 2 - x$

$[H_2O] = 1 - x$

$$K_c = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 1 \rightarrow x = \frac{2}{3} \text{ mol/l}$$

15) $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$

$$K_{p,298} = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = 1{,}7.10^{12}$$

$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$

Có $$K'_p = \frac{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}^2} = \frac{1}{K_p^2} = \frac{1}{(1{,}7 \cdot 10^{12})^2} = 3{,}46 \cdot 10^{-25}$$

$K'_c = K'_p(RT)^{\Delta n}$; $\Delta n = 1$

$$K'_c = \frac{3{,}46 \cdot 10^{-25}}{8{,}315 \cdot 298} = 1{,}4 \cdot 10^{-28}.$$

16) $CO(k) + H_2(k) \rightleftharpoons HCHO(h)$ **(1)**

$CO(k) + H_2(k) \rightleftharpoons HCHO(l)$ **(2)**

Biết $\Delta G^o_{(2),298} = 28{,}95$ kJ/mol

và $P_{bh.HCHO,298} = 1500$ mmHg $= \frac{1500}{760} = 1{,}98$ at

Có cân bằng :

$HCHO\ (l) \rightleftharpoons HCHO(h)$ **(3)**

Như vậy có thể coi phản ứng (1) như là kết quả **phản ứng** (2) + phản ứng (3).

Cho nên $K_{p,(1)} = K_{p,(2)} \cdot K_{p,(3)}$

$$K_{p,(2)} = 10^{-\Delta G^o_{298(2)}/2{,}3RT} = 8{,}325 \cdot 10^{-6}$$

$K_{p,(3)} = P_{HCHO} = 1{,}98$

$K_{p,(1)} = 8{,}325 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}98 = 1{,}65 \cdot 10^{-5}$.

17) $NH_4Cl(r) \rightleftharpoons NH_3(k) + HCl(k)$

a. $K_p = P_{NH_3} . P_{HCl}$

Ở $T_1 = 427 + 273 = 700^oK$

thì $P_{NH_3} = P_{HCl} = \frac{4560}{2 . 760} = 3at$

$K_{P,T_1} = 3 . 3 = 9.$

Ở $T_2 = 459 + 273 = 732^oK$

thì $P_{NH_3} = P_{HCl} = \frac{8360}{2 . 760} = 5,5at$

$K_{P.T_2} = (5.5)^2 = 30,25.$

b. * $\Delta G^o_{700} = -RT\ln K_{P.T_1} =$

$= -2,3 . 8,315 . 700 \lg 9 = -12,8$ kJ/mol.

* Từ $\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o_T}{RT^2}$

ta có $\Delta H^o_{700} = -\frac{2,3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{K_{P.T_2}}{K_{P.T_1}} =$

$= \frac{2,3 . 8,315 . 700 . 732}{32} \lg \frac{30,25}{9} = 161,6$ kJ/mol.

* $\Delta S^o_{700} = \frac{-\Delta G^o_{700} + \Delta H^o_{700}}{700} = \frac{12860 + 161600}{700} = 249$ J/mol độ.

18) $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{bh}}{T_S . \Delta V} \longrightarrow dT = \frac{dP . T_S \Delta V}{\Delta H_{bh}}$

$dP = \frac{1,013 . 10^5}{760} = 133,2$ N/m^2

$T = 373^oK$; $\Delta H_{bh} = 40477,5$ J/mol.

$\Delta V = (30,199 - 0,01878) . 10^{-3} m^3/mol \approx 30,18 . 10^{-3}$ m^3.mol^{-1}

$dT_S = \frac{133,2 . 373 . 30,18 . 10^{-3}}{40477,5} = 0,037$độ/mmHg

19) $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}\,\Delta V}$

$1\ cal/g = 41,3\ cm^3.at/g$

$\Delta H_{nc} = 79,7\ cal/g = 79,7 . 41,3\ cm^3.at/g$

$T_{nc} = 273^oK$

$\Delta V = V_l - V_r = \frac{1}{0,998} - \frac{1}{0,9168} = -0,088\ cm^3/g$

$\frac{dP}{dT} = \frac{79,7 . 41,3}{273.(-0,088)} = -137\ at/độ$

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG V

1) $CaCl_2 + 6H_2O \xrightarrow{\Delta H_1} CaCl_2 . 6H_2O$

$M = 111$ (ΔH_3) → $Ca^{2+}, 2Cl^-, H_2O$ ← (ΔH_2) $M = 219$

$\Delta H_3 = \frac{-6,82 . 111}{10} = -75,70\ kJ/mol$

$\Delta H_2 = \frac{0,87 . 219}{10} = +19,05\ kJ/mol$

$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -75,70 - 19,05 = -94,75 kJ/mol.$

2) $M_{CO(NH_2)_2} = 12 + 16 + 2(14 + 2) = 60.$

$$\Delta P = P_o N_2 = P_o \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (a)$$

trong đó n_1 - số mol của $CO(NH_2)_2$ trong 100g dung dịch;

n_2 - số mol của H_2O trong 100g dung dịch.

Như vậy: $n_2 = \frac{10}{60} = 0,16$

$$n_1 = \frac{90}{18} = 5$$

Thay vào (a) có:

$$\Delta P = 3166 . \frac{0,16}{5 + 0,16} = \frac{3166 . 0,16}{5,16} = 98,17$$

$$P_{dd} = P^o - \Delta P = 3166 - 98,17 = 3\ 007,83\ N/m^2.$$

3) $\Delta T_d = K_d C_m$

$$C_m = \frac{54 . 1000}{250 . 180} = 1,2$$

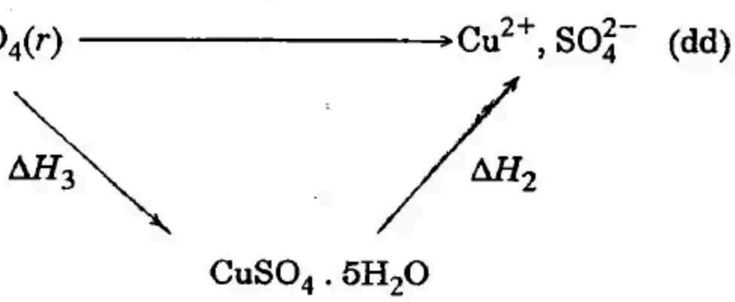
$$\Delta T_d = 1,86 . 1,2 = 2,232$$

$$T_d = 273 - \Delta T_d = 273 - 2,323 = 270,763^oK.$$

4) $\Delta T_s = K_s C_m = 36,26 - 35,60 = 0,66$

$$C_m = \frac{\Delta T_s}{K_s} = \frac{0,66}{2,02} = \frac{8 . 1000}{40 . M} \longrightarrow M = 8.25 . \frac{2,02}{0,66} = 612.$$

5)



$$\Delta H_1 = -\frac{13,221 . 160}{32}$$

$$\Delta H_3 = +\frac{2,343 . 240}{50}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -\frac{13,221 . 160}{32} - \frac{2,343 . 240}{50} = -77,35\ kJ/mol.$$

6) $\Delta P = 233,80 - 230,68 = 3,12$ mmHg

$$\frac{\Delta P}{P_o} = N_2 = \frac{3,12}{233,80} = 0,0133 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{12}{15M}$$

$$n_1 = \frac{270}{18} = 15 \ ; \quad n_2 = \frac{12}{M}$$

$$M = \frac{12}{15 \cdot 0{,}0133} = 60$$

7) $\Delta T_s = 0{,}81 = K_s C_m$

$$C_m = \frac{3{,}24 \cdot 1000}{M_s\, 40}$$

$$M_s = \frac{2{,}64 \cdot 3{,}24 \cdot 1000}{0{,}81 \cdot 40} = 264.$$

Số nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử là $\frac{264}{32} \approx 8$

8) $\pi = CRT$; $C = \frac{3}{30} = 0{,}1$ mol/l.

$$\pi_{HCHO} = C_{HCHO} \cdot RT = \pi_{C_6H_{12}O_6} = C_{C_6H_{12}O_6} RT$$

$C_{glucoza} = 0{,}1$ mol/l ; $M_{glucoza} = 180$.

Vậy 1 lít dung dịch hòa tan 18g glucoza sẽ có áp suất thẩm thấu bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch 3g HCHO trong 1 lít dung dịch.

9) Ở nhiệt độ như nhau, hai dung dịch NaCl và $CaCl_2$ có cùng nồng độ mol có độ điện ly biểu kiến như nhau song áp suất thẩm thấu không như nhau. Bởi vì chất điện ly có áp suất thẩm thấu: $\pi = iCRT$ mà $i = 1 + \alpha(q - 1)$ với NaCl thì $q = 2$ còn đối với $CaCl_2$ thì $q = 3$. Vậy $\pi_{CaCl_2} > \pi_{NaCl}$.

10) K_2SO_4 chất điện ly cho $\Delta T_đ = iK_đ C_m$

$$K_đ = 1{,}86 \text{ ; } C_m = \frac{87 \cdot 1000}{100 \cdot 174} = 0{,}5 \text{ mol/1000g } H_2O$$

Vậy $i = \frac{\Delta T_đ}{K_đ C_m} = \frac{1{,}83}{1{,}86 \cdot 0{,}5} = 1{,}96$

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1} = \frac{1{,}96 - 1}{03 - 1} = 0{,}48$$

11) $\Delta T_đ = K_đ C_{m,đường} = iK_đ C_{m,\,CaCl_2}$

$$i = \frac{C_{m,đường}}{C_{m,\,CaCl_2}} = \frac{0{,}5}{0{,}2} = 2{,}5$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1} = \frac{2,5 - 1}{3 - 1} = 0,75$$

12) $\Delta T_d = iK_dC_m \rightarrow i = \dfrac{\Delta T_d}{K_d C_m}$; $C_m = \dfrac{0,85 \cdot 1000}{125 \cdot 136} = 0,05$

$$\Delta T_d = 0,23$$

$$i = \frac{0,23}{1,86 \cdot 0,05} = 2,473$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1} = \frac{2,473 - 1}{3 - 1} = 0,7365$$

13) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Vì $\alpha = 1,32.10^{-2} < 1$ nên $K_a = \alpha^2 C =$

$= (1,32 \cdot 10^{-2})^2\ (0,1) = 1,74 \cdot 10^{-5}$

Khi $\alpha = 0,9$ thì :

$$C = \frac{K_a(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{1,75.10^{-5} \cdot 0,1}{(0,9)^2} = 2,15.10^{-6}$$

14) a. $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$ (1)

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ (2)

Vì HNO_3 là axit mạnh nên (1) quyết định

$[H_3O^+]_{dd} = [H_3O^+]_{HNO_3} = C_a$

$pH = -\lg C_a$

$C_a = 10^{-1}M$ thì $pH = 1$

$C_a = 10^{-4}M$ thì $pH = 4$

b. KOH là bazơ mạnh $pH = 14 + \lg C_b$

$C_b = 0,5M$ thì $pH = 13,7$

$C_b = 10^{-5}M$ thì $pH = 9$

c. $NaCH_3COO = Na^+ + CH_3COO^-$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$

Dung dịch này là dung dịch bazơ yếu, nên :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_b$$

$$pH = 7 + \frac{4,757}{2} - \frac{1}{2} = 8,88$$

d. $NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow H_3O^+ + NH_3$

pH của dung dịch được xem như pH của dung dịch axit yếu

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a = \frac{9,25}{2} + \frac{1}{2} = 5,125$$

15) $CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2ClCOO^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[CH_2ClCOO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_2ClOOH]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = 1,4.10^{-3}$$

$C = 0,5M$: $0,5\alpha^2 + 1,4.10^{-3}\alpha - 1,4 \cdot 10^{-3} = 0$

$\alpha^2 + 2,8 \cdot 10^{-3}\alpha - 2,8 \cdot 10^{-3} = 0$

Giải phương trình ta có $\alpha = 5,18 \cdot 10^{-2}$

$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(\alpha.C) = -\lg(5,18.10^{-2} \cdot 0,5) = 1,59$

16) $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

NH_3 là bazơ liên hợp với axit NH_4^+. Vậy độ pH của dung dịch bazơ yếu là:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_b =$$

$$= 7 + \frac{9,25}{2} - \frac{1}{2} = 11,125$$

17) $PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$

a. $[Pb^{2+}] = S = 1,5.10^{-3}$ = ion gam/lit.

$[I^-] = 2S^- = 3.10^{-3}$ ion gam/lit.

b. $T = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 =$

$= 4.(1,5.10^{-3})^3 = 1,35 \cdot 10^{-8}$.

c. Khi thêm KI vào, $[I^-]$ tăng khiến độ tan S giảm vì cân bằng chuyển dịch về phía trái để chống lại sự tăng $[I^-]$.

d. Để độ tan S_{PbI_2} giảm 15 lần thì :

$$[Pb^{2+}] = S' = \frac{S}{15} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{15} = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[I^-] = 2S' + x$$

$$T_{PbI_2} = S'(2S' + x)^2 = 1,35.10^{-8}$$

$$4S'^3 + 4S'^2x + S'x^2 = 1,35.10^{-8}$$

Vì $S' = 10^{-4}$ vô cùng nhỏ cho nên bỏ qua S'^3 và S'^2

$$S'x^2 = 1,35.10^{-8} \rightarrow x^2 = \left(\frac{1,35.10^{-8}}{10^{-4}}\right)^{0,5} = 1,16.10^{-2}.$$

Vậy phải thêm $1,16 \cdot 10^{-2}$ mol KI vào một lít dung dịch PbI_2.

18) $Ag_2SO_4 = 2Ag^+ + SO_4^{2-}$

Gọi S là độ tan mol/l của bạc sunfat thì :

$$T_{Ag_2SO_4} = (2S)^2(S) = 4S^3 = 7.10^{-5}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{7}{4} \cdot 10^{-5}} = \sqrt[3]{17,5 \cdot 10^{-6}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$M = 2 \cdot 108 + 96 = 312$$

$$S = 2,6.10^{-2} \cdot 312 = 8,11 \text{ g/l}.$$

19) $(NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$

$CaC_2O_4 = Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$

Gọi S là độ tan CaC_2O_4 trong nước nguyên chất, thì:

$$T_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S^2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$$

$$S = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Khi có mặt $(NH_4)_2C_2O_4$ thì độ tan CaC_2O_4 là S'

$$T_{CaC_2O_4} = S'(S' + x)$$

$$x = [C_2O_4^{2-}]_{(NH_4)_2C_2O_4} = 0,7 \cdot 0,05 = 3,5.10^{-2} \text{ mol/l}$$

Vì $S << x$ cho nên $S'x \approx 3{,}8 . 10^{-9}$

$$S' = \frac{3{,}8 . 10^{-9}}{3{,}5 . 10^{-2}} = 1{,}09 . 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG VI

1) Đường kính của phân tử NH_3 là:

$$d = \sqrt{\frac{36\text{Å}^2}{\pi}}$$

Diện tích mà một phân tử NH_3 chiếm là:

$$S = d^2 = \frac{36\text{Å}^2}{\pi} = 11{,}465\ \text{Å}^2$$

Số mol NH_3 tại lớp phủ giới hạn trong 10 ml than hoạt tính:

$$n = \frac{S_t}{S.N_A} = \frac{1000 . 10^4 . 10^{16} . 10}{11{,}465 . 6{,}023 . 10^{23}} = 0{,}145$$

trong đó S_t – diện tích tổng của 10 ml.

$$S_t = 1000.10^4.10^6.10\ \text{Å}^2 = 10^{24}\ \text{Å}^2;$$

N_A – số Avogadro, $N_A = 6{,}023.10^{23}$.

Thể tích khí NH_3 (ở điều kiện tiêu chuẩn) bị hấp phụ là:

$$V = n\ V_o = 0{,}145.22{,}4 = 3{,}244 \text{ lít.}$$

trong đó V_o – thể tích mol ở điều kiện tiêu chuẩn,

$$V_o = 22{,}4 \text{ l/mol.}$$

2) Bề mặt của một hạt keo hình cầu là:

$$S_1 = \pi d^2 = 4\pi r^2 = 4\pi(6.10^{-6})^2$$

Thể tích của một hạt keo là:

$$V_1 = \frac{\pi d^3}{6} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (6 . 10^{-6})^3$$

Số hạt keo tạo thành từ 0,5 cm^3 thủy ngân là:

$$n = \frac{0{,}5}{V_1} = \frac{0{,}5.3}{4\pi r^3} = \frac{0{,}5.3}{4.\pi (6.10^{-6})^3}$$

Diện tích bề mặt của hệ keo đó là:

$$S = n\,S_1 = \frac{0,5.3}{4\pi r^3}.4\pi r^2 = \frac{1,5}{r} = \frac{1,5}{6.10^{-6}} = 2,5.10^5 cm^2 = 25\,m^2$$

3) Phản ứng tạo thành kết tủa (nhân) keo:

$$KBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + KNO_3$$

Khi trộn thể tích như nhau thì nồng độ $AgNO_3$ lớn hơn nồng độ KBr, nên dư $AgNO_3$ thì keo sẽ là keo dương. Mixen keo có cấu trúc là:

$$\{[mAgBr]\ nAg^+\ (n-x)\ NO_3^-\}^{x+}\ xNO_3^-$$

4) Sự hòa tan một phần kết tủa bằng dung dịch HCl xảy ra theo phương trình phản ứng:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

Như vậy trong dung dịch còn $Al(OH)_3$ và có thừa dư ion Al^{3+} do vậy tạo thành keo dương. Mixen keo có cấu trúc:

$$\{[mAl(OH)_3]nAl^{3+})(n-x)Cl^-\}xCl^-.$$

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG VII

1) $E_{sdd} = E_+ - E_- = E_{Pb} - E_{Zn} =$

$$= E^o_{sdd} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Pb^{2+}]}{[Zn^{2+}]} =$$

$$= -0,13 + 0,76 - \frac{0,059}{2} = 0,50\ V$$

- ở anôt: $Zn - 2e = Zn^{2+}$
- catôt: $Pb^{2+} + 2e = Pb$

Phản ứng trong pin: $Zn + Pb^{2+} = Zn^{2+} + Pb^o$

2) $AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$

$$T_{AgBr} = 6.10^{-12}$$

$$E_{AgBr} = E^o_{Ag} + 0,059\lg[Ag^+] =$$

$$= E^o_{Ag} + 0,059\lg\frac{T_{AgBr}}{[Br^-]} =$$

$$= E^{O}_{Ag} + 0{,}059 \lg T_{AgBr} - 0{,}059 \lg[Br^-] =$$

$$= 0{,}80 - 0{,}662 + 0{,}059 = 0{,}197 \text{ V}$$

3) a. $(Pt)H_2|H^+$, $a_{H^+} = 10^{-3}$ M

P_H = at.

$$E_H = E^0_H + 0{,}059 \lg[H^+] =$$

$$= 0 + 0{,}059 \lg 10^{-3} = -0{,}177 \text{ V}$$

b. $E_H = -0{,}059$ pH $\rightarrow$ pH $= -\dfrac{E_H}{0{,}059}$

$$\text{pH} = \frac{0{,}082}{0{,}059} = 1{,}39 \rightarrow [H^+] = 0{,}0407 \text{ M}$$

4) $(-)Ag|AgNO_3\ 10^{-3}M||AgNO_3\ 10^{-1}M|Ag(+)$ ở 25°C

$$E_{sđd} = E_+ - E_- = 0{,}059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0{,}118 \text{ V}.$$

Khi pin hoạt động, điện tử từ anôt (điện cực có nồng độ dung dịch thấp) chạy qua mạch điện tiêu thụ sang catôt (điện cực có nồng độ dung dịch cao).

5) So sánh thế của hai cặp oxy hóa - khử ta thấy:

$$E^{O}_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36\ V > E^{O}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77.$$

Bởi vậy chiều của phản ứng oxy hóa - khử là chiều tác dụng của Cl_2 (dạng oxy hóa của cặp có điện thế cao) với Fe^{2+} (dạng khử của cặp có điện thế thấp hơn).

Vậy chiều phản ứng phải là:

$$2FeSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4 = 2NaCl + Fe_2(SO_4)_3.$$

6) a. $Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$;

$$E_{Hg} = 0{,}79 + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-1} = 0{,}7795$$

$Ag^+ + e = Ag$;

$$E_{Ag} = 0{,}80 + 0{,}059 \lg 10^{-4} = 0{,}80 - 0{,}236 = 0{,}564.$$

Vậy phản ứng diễn ra theo chiều sau:

$$Hg_2^{2+} + 2Ag = 2Hg + 2Ag^+$$

b. Khi $[Ag^+] = 10^{-1}$ thì $E_{Ag} = 0{,}80 = 0{,}059 = 0{,}741$.

$[Hg_2^{2+}] = 10^{-4}$ thì $E_{Hg} = 0,79 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = 0,672$ V

$E_{Hg} < E_{Ag}$ cho nên phản ứng phải thay đổi chiều:

$$2Ag^+ + 2Hg = 2Ag + Hg_2^{2+}$$

7) $Hg_2(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_2 = 2Hg + 2Fe(NO_3)_3$

$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$, có $E_1^o = 0,79$ V

$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$, có $E_2^o = 0,77$ V.

$E_{sđ}^o = E_1^o - E_2^o = 0,79 - 0,77 = 0,02$ V.

Ở 25°C: $\Delta G_{pư}^o = -nFE_{sđ}^o = -RT\ln K$

$$\ln K = \frac{nFE_{đ}^o}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,02}{8,315 \cdot 298} = 1,56$$

$K = 4,76$.

8) a. $Mg|Mg^{2+}||Pb^{2+}|Pb$

$E_{Mg}^o = -2,36$ V $< E_{Pb}^o = -0,13$ V.

Vậy điện cực Pb là catôt, điện cực Mg là anôt, vậy chiều chuyển dịch điện tử từ anôt Mg qua mạch ngoài sang catôt Pb.

b. $Pb|Pb^{2+}||Cu^{2+}|Cu$

$E_{Pb}^o = -0,13$ V $< E_{Cu}^o = 0,34$ V.

Vậy điện tử chuyển dịch từ anôt Pb qua mạch ngoài sang catôt đồng.

c. $Cu|Cu^{2+}||Ag^+|Ag$

$E_{Cu}^o = 0,34$ V $< E_{Ag}^o = 0,80$ V

Vậy điện tử chuyển dịch từ anôt đồng qua mạch ngoài sang catôt bạc.

9) $Ag|AgNO_3\ 0,1M||Cu(NO_3)_2\ 0,1M|Cu$

a. $E_{sđ} = E_{Ag} - E_{Cu} =$

$$= E_{Ag}^o - E_{Cu}^o + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Ag^+]^2}{[Cu^{2+}]} =$$

$$= 0,80 - 0,34 - 0,0295 = 0,4305 \text{ V}$$

b. Vì $E_{Ag} > E_{Cu}$ nên chiều của phản ứng :

$2Ag^+ + Cu = 2Ag + Cu^{2+}$

10) a. $MnO_4^- - 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^o + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} =$$

$$= 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg 2^8 = 1,52 + 0,0284 = 1,5484 \text{ V.}$$

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ có $E^o_{Fe} = 0,77$ V.

b. Khi trộn hai cặp oxy hóa khử thì chiều tác dụng của MnO_4^- với Fe^{2+} là chiều phản ứng thực:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$.

11) a. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

$\Delta G^o = -nFE^o_{sđ} = -RT\ln K$

$E^o_{sđ} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 1,33 - 0,77 = 0,56$ V

$$\ln K = \frac{nFE_{đđ}}{RT} = \frac{6 \cdot 96500 \cdot 0,56}{8,315 \cdot 298} = 130,85$$

$K = 7,4 \cdot 10^{59}$.

b. $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

$E^o_{sđ} = 0,77 - 0,15 = 0,62$ V.

$$\ln K = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,62}{8,315 \cdot 298} = 48,29$$

$K = 9,92 \cdot 10^{20}$.

12) a. Dung dịch hỗn hợp $CaCl_2$ và $ZnCl_2$ với điện cực Pt

ở catôt: Ca^{2+}, Zn^{2+}, H^+: $Zn^{2+} + 2e = Zn$

ở anôt: Cl^-, OH^-: $2Cl^- - 2e = Cl_2\uparrow$

Phản ứng điện phân : $Zn^{2+} + 2Cl^- = Zn + Cl_2\uparrow$

b. Dung dịch $CuSO_4$ với các điện cực Cu :

ở catôt: Cu^{2+} , H^+: $Cu^{2+} + 2e = Cu^o$

ở anôt: Cu, SO_4^{2-}, OH^-: $Cu - 2e = Cu^{2+}$.

Anôt đồng bị hòa tan, đồng kết tủa vào catôt. Người ta dùng cách này để tinh chế đồng.

Phản ứng điện phân: $Cu = Cu^{2+} = Cu^{2+} + Cu\downarrow$

GIẢI BÀI TẬP CHƯƠNG VIII

1) $A + 2B \rightarrow$ sản phẩm, thì vận tốc $\upsilon = k C_A C^2_B$

$\upsilon_0 = 0,4 . 0,03 . (0,05)^2 = 3.10^{-5}$

Khi $C_A = 0,01$mol/l thì $C_B = 0,01$mol/l

$\upsilon = 0,4 . 0,01 . (0,01)^2 = 4.10^{-7}$

Khi thể tích hệ phản ứng giảm đi 10 lần thì:

$\upsilon_g = k (C_A/10)(C_B/10)^2 = \upsilon . 10^{-3}$.

Như vậy vận tốc phản ứng tăng lên 1000 lần.

2) $R_1COOR_2 + NaOH \rightarrow R_1COONa + R_2OH$

- Khi C_{NaOH} tăng lên hai lần thì υ tăng hai lần, vậy vận tốc phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ NaOH.

- Khi C_{este} tăng hai lần thì υ tăng hai lần, vận tốc phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ este. Vậy bậc chung của phản ứng là 2 và phương trình động học phản ứng: $\upsilon = k C_{este} C_{NaOH}$.

3) k tỷ lệ thuận với $\frac{1}{t}$ cho nên $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{t_{T_2}}{t_{T_1}}$

$$\frac{k_{200}}{k_{150}} = (2,5)^5 = \frac{t_{150}}{t_{200}}$$

$$t_{200} = 16 \text{ ph}. (2,5)^{-5} = \frac{16.60}{2,5^5} = 2,4.10^{-2} \text{ s}$$

$$\frac{k_{150}}{k_{80}} = (2,5)^7 \quad \frac{t_{80}}{t_{150}} \rightarrow t_{80} = 16 \text{ ph}. (2,5)^7 = 172 \text{ h}$$

Vậy ở 200^0C phản ứng kết thúc sau: $2,4 . 10^{-2}$ s

Ở 80^0C phản ứng kết thúc sau: 172 h

4) Ở 25^0C $\upsilon_{11} = \upsilon_{21}$

Ở 95^0C $\upsilon_{12} = \upsilon_{11} . 2^7$; $\upsilon_{22} = \upsilon_{21} . 2,5^7$

Vậy $\frac{\upsilon_{22}}{\upsilon_{12}} = \left(\frac{2,5}{2}\right)^7 = 4,77$

5) Từ phương trình $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$

$T_1 = 273 + 20 = 293^0K$

$T_2 = 273 + 30 = 303^0K$

$T_3 = 273 + 50 = 323^0K$

$$\ln \frac{k_{T_3}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right) = \frac{E_a\,(T_3 - T_1)}{RT_1T_3}$$

Vậy $$E_a = \frac{RT_1T_3}{T_3 - T_1}\ln\frac{k_{T_3}}{k_{T_1}} = \frac{8{,}315.293.323}{30}.\ln\frac{4.10^{-1}}{3.10^{-2}} = 67{,}94\ \frac{kJ}{mol}$$

$$v_{303} = k_{303} = k_{298}.e^{\frac{E_a(303-293)}{8{,}315.293.303}} = 0{,}0753 = 7{,}53.10^{-2}.$$

6) Năng lượng hoạt hóa

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

k tỷ lệ thuận với $\frac{1}{t}$ cho nên $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}}$

Vậy $$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{t_{T_1}}{t_{T_2}}$$

$T_1 = 273 + 10 = 283^0K$

$T_2 = 273 + 20 = 293^0K$

$t_{T_1} = 95s \;;\; t_{T_2} = 60s$

Vậy $$E_a = \frac{8{,}315.283.293}{10}\ln\frac{95}{60} = 31.636{,}39\ J/mol$$

7) $k_{T,\text{ không có xúc tác}} = e^{-E_a/RT}$

$k_{T,\text{ có xúc tác}} = e^{-E_{a,\text{ xúc tác}}/RT}$

$$\frac{k_{T,\text{ có xúc tác}}}{k_{T,\text{ không có xúc tác}}} = e^{\frac{E_a - E_{a,\text{ xúc tác}}}{RT}}$$

$T = 273 + 25 = 298^0K;$

$E_a = 75{,}24\ kJ/mol = 75240\ J/mol$

$$E_{a,\text{xúc tác}} = 50{,}14 \text{ kJ/mol} = 50140/\text{mol}$$

$$\left(\frac{v_{\text{xúc tác}}}{v_{\text{không xúc tác}}}\right) = \frac{k_{298,\text{ có xúc tác}}}{k_{298,\text{ không có xúc tác}}} = e^{\frac{75240 - 50140}{8{,}315 \,.\, 298}} = 25387.$$

8) $CH_3I + C_2H_5ONa \rightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$

T^o,C	0	6	12	18	24	30
$k.10^5$,$mol^{-1}l^{-1}.s^{-1}$	5,6	118	24,5	40,8	100	208
T,K	273	279	285	291	297	303
$\frac{1}{T}10^3$	3,66	3,58	3,5	3,43	3,36	3,30
ln$K$	−9,78	−9,01	−8,30	−7,80	−6,90	−6,17

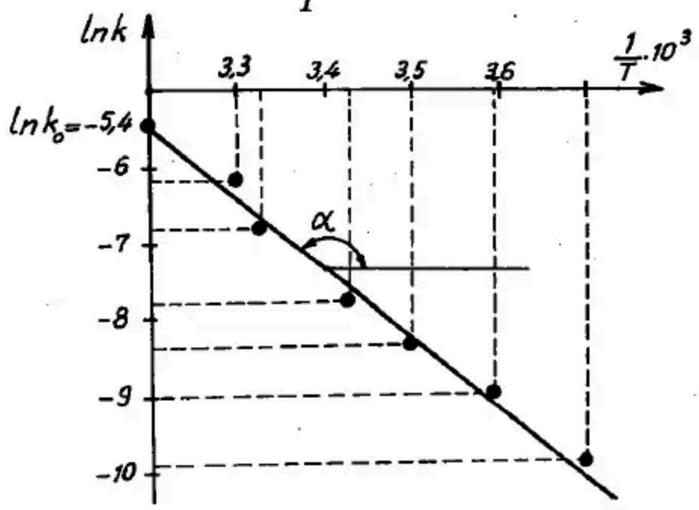
a. $E_a = -R\text{tg}\alpha = -8{,}315.10^3 \,.\, (-10{,}1) = 84041$ J/mol

b. Biểu thức của hằng số vận tốc.

Từ đó thì hình GBT.9 có: $\ln k_o = -5{,}40$;

$$-\frac{E_a}{R} = \text{tg}\alpha = -10{,}1 \,.\, 10^3$$

$$\ln k = -5{,}40 - \frac{10100}{T} \rightarrow k = e^{-5{,}4} \,.\, e^{-10100/T}$$



Hình GBT.9

9) Phản ứng $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ có $v = kC_{CO}C_{Cl_2}$

$$v_1 = k(0{,}03)\ (0{,}02) = 6.10^4 k$$
$$v_2 = k(0{,}12)\ (0{,}06) = 7{,}1 \,.\, 10^3 k$$
$$\frac{v_2}{v_1} = 12.$$

PHỤ LỤC

Bảng PL.1. **Khối lượng nguyên tử của các nguyên tố**

Nguyên tố	Ký hiệu	Khối lượng nguyên tử	Nguyên tố	Ký hiệu	Khối lượng nguyên tử
1	2	3	4	5	6
Asen	As	74,99	Franxi	Fr	223
Actini	Ac	277	Gadolini	Gd	157,26
Amerixi	Am	243	Gali	Ga	59,72
Argon	Ar	39,944	Germani	Ge	72,6
Astatin	At	210	Hafini	Hf	178,5
Bạc	Ag	107,88	Heli	He	4,003
Bari	Ba	137,36	Honmi	Ho	164,94
Beryli	Be	9,013	Hydro	H	1,008
Beckli	Bk	249	Indi	In	114,82
Bitmut	Bi	209	Iot	I	126,91
Bo	B	10,82	Iridi	Ir	192,2
Brom	Br	79,916	Kali	K	39,1
Cacbon	C	12,011	Kẽm	Zn	65,38
Cadimi	Cd	112,41	Kripton	Kr	83,8
Califôni	Cf	251	Kusatovi	Ku	260
Canxi	Ca	40,08	Lantan	La	138
Chì	Pb	207,21	Liti	Li	6,94
Clo	Cl	35, 457	Lorenxi	Lr	257
Coban	Co	58,94	Lutexi	Lu	174,99
Crom	Cr	52,01	Lưu huỳnh	S	32,066
Curi	Cm	247	Magie	Mg	24,32
Dyprozi	Dy	162,51	Mangan	Mn	54,94
Đồng	Cu	93,54	Mendelevi	Md	256
Ensteni	Es	254	Molipden	Mo	95,95
Erbi	Er	167,27	Natri	Na	22,991
Fecmi	Fm	253	Neptuni	Np	237
Flo	F	19	Neodim	Nd	144,27

Tiếp bảng PL.1

1	2	3	4	5	6
Neon	Ne	20,183	Scandi	Sc	44,96
Nhôm	Al	26,98	Selen	Se	78,96
Niken	Ni	58,71	Silic	Si	28,09
Niobi	Nb	92,91	Stibi	Sb	121,76
Nitơ	N	14,008	Stronti	Sr	87,63
Nobeli	No	254	Tali	Tl	204,39
Osmi	Os	190,2	Tantan	Ta	180,95
Oxy	O	16	Telu	Te	127,61
Europi	Eu	152	Tecbi	Tb	158,93
Pladi	Pd	106,4	Tecnexi	Tc	99
Photpho	P	30,975	Thiếc	Sn	118,70
Platin	Pt	195,09	Thủy ngân	Hg	200,61
Plutoni	Pu	242	Titan	Ti	47,90
Poloni	Po	210	Thori	Th	232,05
Praseodin	Pr	140,92	Tuli	Tu	168,94
Prometi	Pm	147	Uran	U	228,07
Protactini	Pa	231	Vanadi	V	250,95
Radi	Ra	226,05	Vàng	Au	197
Radon	Rn	222	Vonfram	W	183,36
Reni	Re	186,22	Xezi	Cs	132,91
Rodi	Rh	102,91	Xenon	Xe	131,3
Rubidi	Rb	85,47	Xeri	Ce	140,13
Ruteni	Ru	101,1	Ytri	Y	88,92
Samari	Sm	150,35	Y tecbi	Yb	173,04
Sắt	Fe	55,85	Zirconi	Zr	61,22

Bảng PL.2. **Hằng số phân ly của một số axit, bazơ**

Tên hợp chất	Công thức	Hằng số phân ly K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Axit			
Axit nitrơ	HNO_2	4.10^{-4}	3,4
Axit xyanhydric	HCN	$7,2.10^{-10}$	9,14
Axit benzoic	C_6H_5COOH	$6,3.10^{-5}$	4,2
Axit lactic	$CH_3CHOHCOOH$	$1,37.10^{-4}$	3,86
Axit formic	HCOOH	$1,77.10^{-5}$	3,75
Axit axetic	CH_3COOH	$1,86.10^{-5}$	4,73
Axit sunfurơ	H_2SO_3	$K_1 = 1,3.10^{-2}$	1,89
		$K_2 = 5.10^{-6}$	5,30
Axit sunfuhydric	H_2S	$K_1 = 5,7.10^{-8}$	7,24
		$K_2 = 1,2.10^{-15}$	14,92
Axit cacbonic	H_2CO_3	$K_1 = 4,31.10^{-7}$	6,37
		$K_2 = 5,61.10^{-11}$	10,25
Axit cromic	H_2CrO_4	$K_1 = 1,8.10^{-1}$	0,75
		$K_2 = 3,2.10^{-7}$	6,5
Axit oxalic	$H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,6.10^{-2}$	1,25
		$K_2 = 5,4.10^{-5}$	4,27
Axit photphoric	H_3PO_4	$K_1 = 7,6.10^{-3}$	2,12
		$K_2 = 6,2.10^{-8}$	7,21
		$K_3 = 4,2.10^{-13}$	12,38
Axit limonic	$HOOCCH_2\text{-}\overset{\overset{COOH}{\vert}}{\underset{\underset{OH}{\vert}}{C}}\text{-}OOH$	$K_1 = 7,4.10^{-4}$	3,43
		$K_2 = 1,8.10^{-5}$	4,76
		$K_3 = 4,0.10^{-7}$	6,40
Axit flohydric	HF	$6,8.10^{-4}$	3,17
Axit clohydric	HCl	10^{7}	-7
Axit bromhydric	HBr	10^{9}	-9

Tiếp bảng PL.2

Tên hợp chất	Công thức	K_a hoặc K_b	$pk_a = -lgk_a$ $pK_b = -lgK_b$
Axit iothydric	HI	2.10^{11}	- 10,7
Axit octosilixic	H_4SiO_4	$K_1 = 1,3.10^{-11}$	9,9
		$K_2 = 1,6.10^{-12}$	11,8
		$K_3 = 2.10^{-14}$	13,7
Axit octoboric	H_3BO_3	$K_1 = 5,8.10^{-10}$	9,24
Axit octoasenic	H_3AsO_4	$K_1 = 6,0.10^{-8}$	2,22
		$K_2 = 1,05.10^{-7}$	6,98
		$K_3 = 2,95.10^{-12}$	11,53
Hydro peroxyt	H_2O_2	$K_1 = 2.10^{-12}$	11,70
Axit selenhydric	H_2Se	$K_1 = 1,3.10^{-4}$	3,89
		$K_2 = 4,8.10^{-9}$	8,32
Axit selenic	H_2SeO_4	$K_2 = 1,3.10^{-2}$	1,88
Axit sunfuric	H_2SO_4	$K_1 = 10^3$	- 3
		$K_2 = 1,2.10^{-2}$	1,94
Axit teluhydric	H_2Te	$K_1 = 2,3.10^{-3}$	2,64
Axit teluric	H_6TeO_6	$K_1 = 2.10^{-8}$	7,70
Bazơ:			
Dung dịch NH_3	$NH_3 + H_2O$	$K_b = 1,76.10^{-5}$	$pK_b = 4,75$
Anilen	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$K_b = 4,2.10^{-10}$	$pK_b = 9,38$
Bari hydroxyt	$Ba(OH)_2$	$K_{b,2} = 2,3.10^{-1}$	$pK_b = 0,64$
Canxi hydroxyt	$Ca(OH)_2$	$K_{b,2} = 4.10^{-2}$	$pK_b = 1,40$
Liti hydroxyt	LiOH	$K_b = 6,8.10^{-1}$	$pK_b = 0,17$
Ure	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$K_b = 1,5.10^{-14}$	$pK_b = 13,82$
Chì hydroxyt	$Pb(OH)_2$	$K_{b,1} = 9,55.10^{-4}$	$pK_b = 3,02$
		$K_{b,2} = 3,0.10^{-8}$	$pK_b = 7,52$
Bạc hydroxyt	AgOH	$K_b = 5.10^{-6}$	$pK_b = 2,30$

Bảng PL.3. **Các giá trị entanpi tạo thành $\Delta H^o_{s,298}$, entropi S^o_{298} và năng lượng tự do Gibbs tạo thành $\Delta G^o_{S,298}$ tiêu chuẩn ở 25°C (298°K) của một số chất**

Chất	ΔH^o_{s298}, kJ/mol	S^o_{298}, J/molK	ΔG^o_{s298}, kJ/mol	C_p, J/mol°K
1	2	3	4	5
Al_2O_3 (rắn)	−1676,0	50,9	−1582,0	78,99
C (graphit)	0	5,7	0	7,52
CCl_4 (lỏng)	−135,4	214,4	−64,6	131,75
CH_4 (khí)	−74,9	186,2	−50,8	35,69
C_2H_2 (khí)	2268	200,8	209,2	48,83
C_2H_4 (khí)	523	219,4	68,1	52,58
C_2H_6 (khí)	−89,7	229.5	−32,9	51,83
C_6H_6 (khí)	82,9	269,2	129,7	135,01
C_2H_5OH (lỏng)	−277,6	160,7	−174,8	111,35
$C_6H_{12}O_6$ (rắn)	−1273	-	−919,5	
CO (khí)	−110,5	197,5	−137,1	29,08
CO_2 (khí)	−393,5	213,77	−394,4	37,13
$CaCO_3$ (rắn)	−1207,0	88,7	−1127,7	81,88
CaF_2 (rắn)	−1214,6	68,9	−1161,9	67,02
CaO (rắn)	−635,5	39,7	−604,2	42,8
$Ca(OH)_2$ (rắn)	−986,6	76,1	−896,8	78,59
Cl_2 (khí)	0	222,9	0	34,48
Cr_2O_3 (rắn)	−1440,6	812	−1050,0	
CrO_3 (rắn)	−506	71,96	−524	
CuO (rắn)	−162,0	42,6	−129,9	43,05
FeO (rắn)	−264,8	60,8	−244,3	43,05
Fe_2O_3 (rắn)	−822,2	87,4	−740,3	104,62
Fe_3O_4 (rắn)	−1117,1	146,2	−1014,2	145,88
Fe (rắn)	0	27,15	0	25,23

Tiếp bảng PL.3

1	2	3	4	5
H_2 (khí)	0	130,5	0	28,84
HBr (khí)	-36,3	198,6	-53,3	29,12
HCN (khí)	135,0	113,1	125,5	35,9
HCl (khí)	-92,3	186,8	-95,2	29,09
HF (khí)	-270,7	178,7	-272,8	29,08
HI (khí)	26,6	206,5	18	29,16
H_20 (khí)	-241,8	188,7	-228,6	33,52
H_20 (lỏng)	-285,8	70,1	-237,3	75,22
H_2S (khí)	-210	205,7	-33,8	33,97
KCl (rắn)	-435,9	82,6	-408,0	51,50
$KClO_3$ (rắn)	-391,2	143,0	-289,9	
$MgCl_2$ (rắn)	-641,1	89,9	-591,6	71,30
MgO (rắn)	-601,8	26,9	-569,6	37,11
N_2 (khí)	0	191,5	0	29
NH_3 (khí)	-46,2	192,6	-16,7	35,66
NH_4N0_3 (lỏng)	-365,4	151	-182,8	
N_2O (khí)	82,0	219,9	104,1	
NO (khí)	90,3	210,6	86,6	29,8
NO_2 (khí)	33,5	240,2	515	37,2
N_2O_5 (rắn)	-42,7	178	114,1	79,8
HNO_3 (lỏng)	-174,3	156,6	-80,3	109,87
NiO (rắn)	-239,7	38,0	-211,6	
O_2 (khí)	0	205,0	0	29,46
P_2O_5 (rắn)	-1492	114,5	-1348,8	
PbO (rắn)	-219,3	66,1	-189,1	
PbO_2	-276,6	74,9	-218,3	
SO_2	-296,9	248,1	-300,2	39,83
SO_3	-395,8	256,7	-371,2	50,6
H_2SO_4 (lỏng)	-814,2	156,5	814,2	138,77
SnO	-286,0	56,5	-256,9	
SnO_2	-580,8	52,3	-519,3	
ZnO	-350,6	43,6	-320,7	43,05
NaCl (rắn)	-410,72	72,09	-383,69	50,54

Bảng PL.4. **Tích số hòa tan của một số chất**

Chất	T	Chất	T	Chất	T
$AgBr$	$5,3.10^{-13}$	$CdCO_3$	$5,2.10^{-12}$	LiF	$3,8.10^{-3}$
Ag_2CO_3	$8,2.10^{-12}$	$Cd(OH)_2$	$2,2.10^{-14}$	$LiOH$	4.10^{-2}
$AgCl$	$1,78.10^{-10}$	CdS	$7,9.10^{-27}$	$MgCO_3$	$2,1.10^{-5}$
Ag_2CrO_4	$1,1.10^{-12}$	$CoCO_3$	$1,4.10^{-13}$	$Mg(OH)_2$	$6,0.10^{-10}$
AgI	$8,3.10^{-17}$	$Co(OH)_2$	2.10^{-16}	$Mg_3(PO_4)_2$	1.10^{-13}
Ag_2O	$1,6.10^{-4}$	$Co(OH)_3$	4.10^{-45}	$MnCO_3$	$1,8.10^{11}$
Ag_2S	$6,3.10^{-50}$	$Cr(OH)_3$	$6,3.10^{-31}$	$Mn(OH)_2$	$1,9.10^{-13}$
$Al(OH)_3$	1.10^{-32}	$Cr(OH)_2$	$1,0.10^{-17}$	MnS	$2,5.10^{-10}$
$(H^+ + AlO_2^-)$	$1,6.10^{-13}$	$CrPO_4$	1.10^{-17}	Na_2SiF_6	$2,8.10^{-4}$
$AlPO_4$	$5,75.10^{-19}$	$CuBr$	$5,25.10^{-9}$	Na_3AlF_6	$4,1.10^{-10}$
$AuCl_3$	$3,2.10^{-25}$	CuI	$1,1.10^{-12}$	$Na[Sb(OH)_6]$	4.10^{-8}
$Au(OH)_3$	$5,5.10^{-46}$	$Cu(OH)_2$	$2,2.10^{-20}$	$NiCO_3$	$1,3.10^{-7}$
$AuBr_3$	$4,0.10^{-36}$	CuS	$6,3.10^{-36}$	$Ni(OH)_2$	$6,3.10^{-18}$
AuI_3	1.10^{-46}	FeS	5.10^{-18}	$Ni(OH)_3$	
$BaCO_3$	$5,1.10^{-9}$	FeS_2	$6,3.10^{-31}$	NiS	$3,2.10^{-19}$
$BaCrO_4$	$1,1.10^{-7}$	$FeCO_3$	$3,47.10^{-11}$	$PbCO_3$	$7,49.10^{-14}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6,03.10^{-39}$	$Fe(OH)_3$	$3,2.10^{-38}$	$PbCl_2$	$1,6.10^{-5}$
BaF_2	$1,1.10^{-6}$	$Fe(OH)_2$	10^{-15}	$Pb(OH)_2$	$1,1.10^{20}$
$BaSO_4$	$1,1.10^{-10}$	HgO	3.10^{-31}	PbS	$2,5.10^{-27}$
$Bi(OH)_3$	$3,2.1^{-32}$	Hg_2O	$1,6.10^{-23}$	PbO_2	3.10^{-66}
$BiPO_4$	$1,3.10^{-23}$	HgS	$1,6.10^{-52}$	$SrCO_3$	$1,1.10^{-10}$
Bi_2S_3	1.10^{-97}	Hg_2Cl_2	$1,3.10^{-18}$	$Sr(OH)_2$	$3,2.10^{-4}$
$CaCO_3$	$4,8.10^{-9}$	Hg_2Br_2	$5,8.10^{-23}$	$SrSO_4$	$3,2.10^{-7}$
CaF_2	$4,0.10^{-11}$	$KClO_4$	$1,1.10^{-2}$	$ZnCO_3$	$1,45.10^{-11}$
$Ca_3(PO_4)_2$	2.10^{-29}	$K_3[Co(NO_2)_6]$	$4,3.10^{-10}$	$ZnS\alpha$	$1,6.10^{-24}$
$CaHPO_4$	$2,7.10^{-7}$	KJO_4	$8,3.10^{-4}$	$Zn(OH)_2$	$7,1.10^{-18}$
$CaSO_4$	$9,1.10^{-6}$	K_2SiF_6	$8,7.10^{-7}$	SnS	10^{-25}
$CaSiF_6$	$8,1.10^{-4}$	$LiCO_3$	$3,98.10^{-3}$	$Sn(OH)_2$	$6,3.10^{-27}$
				$Sn(OH)_4$	10^{-57}

Bảng PL.5. **Thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn của một số chất**

Nguyên tố	Sự oxy hóa-khử	E°_{298}, V
1	2	3
Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\downarrow$	+0,80
	$AgBr\downarrow + e \rightleftharpoons Ag\downarrow + Br^-$	+0,071
	$AgCl\downarrow + e \rightleftharpoons Ag\downarrow + Cl^-$	0,224
	$AgI + e \rightleftharpoons Ag\downarrow + I^-$	0,152
	$Ag(NH_3)_2^+ + e \rightleftharpoons Ag\downarrow + 2NH_3$	+0,373
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Al\downarrow + 4OH^-$	-2,35
	$Al(OH)_3 + 3e \rightleftharpoons Al\downarrow + 3OH^-$	-2,31
As	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons As\downarrow + 2H_2O$	+0,247
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + H_2O$	+0,56
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons AsO^-_2 + 4OH^-$	-0,71
Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au\downarrow$	+1,50
	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au\downarrow$	+1,68
	$Au(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Au\downarrow + 2CN^-$	-0,61
	$AuCl^-_4 + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	+0,99
B	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons B + 3H_2O$	-0,87
Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba\downarrow$	-2,90
Be	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be\downarrow$	-1,85
	$Be_2O_3^{-2} + 3H_2O + 4e \rightleftharpoons 2Be\downarrow + 6OH^-$	-2,62
Bi	$NaBiO_3\downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	> +1,8
	$Bi_2O_3\downarrow + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons 2Bi\downarrow + 6OH^-$	-0,46
Br	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087
	$HBrO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$	+1,6
	$BrO^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	+0,76
C	$CO_2\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons CO\uparrow + H_2O$	-0,12
	$HCHO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons CH_3OH$	+0,19
	$H_3C\,CHO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_2H_5OH$	+0,19
	$HCOOH + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HCHO$	-0,01

Tiếp bảng PL.5

1	2	3
C	$CH_3COOH + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons CH_3CHO$	-0,12
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	0,49
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,87
	$Ca(OH)_2\downarrow + 2e \rightleftharpoons Ca\downarrow + 2OH^-$	-3,03
Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,402
	$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cd\downarrow + 4CN^-$	-1,09
Cl	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
	$HClO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	+1,63
	$ClO^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	+0,88
	$CLO^-_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+1,45
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	+1,38
Co	$Co(OH)_3 + e \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	+0,17
	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,84
	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,74
	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0,91
	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
	$CrO^-_2 + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr\downarrow + 4OH^-$	- 1,2
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
Cs	$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs$	-2,914
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu\downarrow$	+0,34
	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0,52
	$Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu + 4NH_3$	-0,07
F	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+2,87
Fe	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0,036

Tiếp bảng PL.5

1	2	3
Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
	$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
	$FeO^{2-}_4 + 8H^+ + 3e \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$	>+1,9
Ga	$Ga^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ga$	-0,56
Ge	$Ge^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ge$	0,0
H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,0
	$2H^+ (10^{-7} M) + 2e \rightleftharpoons H_2$	-0,414
	$H_2 + 2e \rightleftharpoons 2H^-$	-2,25
	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,828
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$	+0,88
Hg	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,907
	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,85
	$Hg^{2+}_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	+0,792
	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0,268
	$HgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	+0,098
I	$I_2\downarrow + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,536
	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,621
	$HIO + H^+ + 2e \rightleftharpoons I^- + H_2O$	+0,99
	$2HIO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2 + H_2O$	+1,45
	$IO^-_3 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons HIO + 2H_2O$	+1,14
	$IO^-_3 + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+1,19
	$IO^-_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	+1,08
K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,925
Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,03
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37
	$Mg(OH)_2\downarrow + 2e \rightleftharpoons Mg\downarrow + 2OH^-$	-2,69
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,19

Tiếp bảng PL.5

1	2	3
Mn	$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+1,51
	$Mn(OH)_3\downarrow + 2e \rightleftharpoons Mn(OH)_2\downarrow + OH^-$	+0,1
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+2,26
	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,6
	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,56
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	-0,60
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
Mo	$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,2
N	$N_2 + 8H^+ + 6e \rightleftharpoons 2NH_4^+$	+0,26
	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	+0,99
	$NO^-_2 + H_2O + e \rightleftharpoons NO + 2OH^-$	-0,46
	$NO + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2 + 2H_2O$	+1,68
	$N_2O_4 + 2e \rightleftharpoons 2NO^-_2$	+0,88
	$N_2O_4 + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons N_2 + 4H_2O$	+1,35
	$N_2O_4 + 4H_2O + 8e \rightleftharpoons N_2 + 8OH^-$	+0,53
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$NO^-_3 + H_2O + e \rightleftharpoons NO_2 + 2OH^-$	+0,86
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
	$NO^-_3 + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons N_2 + 6H_2O$	+1,24
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons NH^+_4 + 3H_2O$	+0,87
Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,71
Ni	$Ni^2 + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,23
	$NiO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$	+1,68
	$NiO_2\downarrow + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Ni(OH)_2\downarrow + 2OH^-$	+0,49
O	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
	$O_2 + 4H^+(10^{-7}) + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+0,815
	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+0,401

Tiếp bảng PL.5

1	2	3
O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,07
	$O_3 + H_2O + 2e \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	+1,24
Os	$Os^{2+} + 2e \rightleftharpoons Os$	+0,85
P	$P\downarrow + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons PH_3\downarrow$	+0,06
	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-0,50
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
	$Pb^{4+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,8
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
	$PbO_4 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + H_2O$	+1,68
Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,2
Rb	$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$	-2,93
Re	$ReO_2\downarrow + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Re + 2H_2O$	+0,26
	$ReO_4^- + 8H^+ + 7e \rightleftharpoons Re + 4H_2O$	+0,37
S	$S\downarrow + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
	$S\downarrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+0,14
	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
	$SO^{2-}{}_4 + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
	$SO^{2-}{}_{4d} + {}_{4H}{}^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \rightleftharpoons S\downarrow + 4H_2O$	+0,36
	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,0
Sc	$Sc^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sc$	-2,08
Se	$Se\downarrow + 2H + 2e \rightleftharpoons H_2Se\downarrow$	-0,40
	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	+0,74

Tiếp bảng PL.5

1	2	3
Si	$Si + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Si + 2H_2O$	-0,86
	$Si + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons SiH_4\downarrow$	+0,10
Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn\downarrow$	-0,14
	$Sn^{4+} + 4e \rightleftharpoons Sn\downarrow$	+0,01
	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
	$HSnO^-_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons Sn\downarrow + 3OH^-$	-0,91
Sr	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2,89
Te	$Te\downarrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Te$	-0,72
	$Te + 2e \rightleftharpoons Te^{2-}$	-1,14
	$H_6TeO_6\downarrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons TeO_2 + 4H_2O$	+1,02
Ti	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti\downarrow$	-1,63
	$TiO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ti\downarrow + 2H_2O$	-0,86
	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0,336
U	$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U$	-1,8
V	$V^{2+} + 2e \rightleftharpoons V$	.18
W	$WO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons W\downarrow + 2H_2O$	-0,12
	$WO_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons W\downarrow + 3H_2O$	-0,09
Y	$Y^{3+} + 3e \rightleftharpoons Y\downarrow$	-2,37
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,76
	$ZnO^{2-}_2 + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn\downarrow + 4OH^-$	-1,216
	$ZnS\downarrow + 2e \rightleftharpoons Zn + S^{2-}$	-1,40
Zr	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Zr\downarrow + 2H_2O$	-1,43

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHỦ YẾU

1. Bộ môn hóa học. Đại học xây dựng (người biên soạn: Nguyễn Minh Tuyển, Lê Sỹ Phóng, Nguyễn Hữu Thi). Giáo trình cơ sở lý thuyết hóa học. Tập I, II, III. Đại học Xây dựng, Hà Nội, 1990.
2. Nguyễn Minh Tuyển, Lê Sỹ Phóng, Trương Văn Ngà. Cơ sở lý thuyết hóa học. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1998.
3. Lê Sỹ Phóng, Nguyễn Hữu Thi. Cơ sở lý thuyết hóa học, Câu hỏi và bài tập. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1999.
4. Nguyễn Đình Chi. Cơ sở lý thuyết hóa học. Phần I: cấu tạo chất. Nhà xuất bản Đại học và Giáo dục chuyên nghiệp, 1991.
5. Nguyễn Hạnh. Cơ sở lý thuyết hóa học. Phần II: Nhiệt động hóa học, động hóa học, điện hóa học. Nhà xuất bản Đại học và Giáo dục chuyên nghiệp, 1990.
6. Lê Mậu Quyền. Cơ sở lý thuyết hóa học. Phần bài tập. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1995.
7. Glinca. Hóa đại cương. Nhà xuất bản Mir, 1988.
8. René Didier. Chimie généale, Editions J.B.Baillière, Paris, 1981.
9. Kireev. Hóa lý. Nhà xuất bản Khoa học, Hà Nội, 1970.
10. Farrington Daniels. Robert Alberty. Hóa lý. Nhà xuất bản Khoa học, Hà Nội, 1971.

MỤC LỤC

Chương mở đầu

0.1. Đối tượng của hóa học 3
0.2. Lịch sử phát triển của hóa học 4
0.3. Một số khái niệm cơ bản, định luật cơ bản của hóa học 7
Bài tập 14

Chương I. **Cấu tạo nguyên tử và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học**

1.1. Lịch sử của thuyết cấu tạo nguyên tử 15
1.2. Thuyết cấu tạo nguyên tử hiện đại 18
1.3. Nguyên tử có nhiều điện tử 28
1.4. Cách biểu diễn cấu hình điện tử của nguyên tử có nhiều điện tử 32
1.5. Định luật tuần hoàn Mendeleev 33
1.6. Hệ thống tuần hoàn 34
1.7. Sự biến thiên tính chất hóa học của các nguyên tố 40
1.8. Số oxy hóa 43
Bài tập 44

Chương II. **Liên kết hóa học và lực tương tác giữa các phân tử**

2.1. Đường cong thế năng của các phân tử và các đại lượng đặc trưng của liên kết hóa học 45
2.2. Liên kết ion 47
2.3. Liên kết cộng hóa trị 50
2.4. Liên kết kim loại 74
2.5. Liên kết hydro 76
2.6. Lực hút giữa các phân tử 77
2.7. Phức chất và liên kết hóa học trong ion phức 80
Bài tập 82

Chương III. **Trạng thái tập hợp của các chất**

3.1. Trạng thái khí 83
3.2. Trạng thái rắn 88
3.3. Trạng thái lỏng 93
Bài tập 95

Chương IV. **Nhiệt động hóa học**

4.1. Các khái niệm và định nghĩa 96
4.2. Áp dụng nguyên lý I vào hóa học. Nhiệt hóa học 101
4.3. Áp dụng nguyên lý II vào hóa học. Chiều và giới hạn của các quá trình hóa học 119
4.4. Cân bằng hóa học và cân bằng pha 134
Bài tập 149

Chương V. **Dung dịch**

6.1. Những vấn đề chung về dung dịch 153
5.2. Tính chất của dung dịch không điện ly 164
5.3. Dung dịch điện ly 174
5.4. Trạng thái cân bằng trong dung dịch điện ly 180
Bài tập 199

Chương VI. **Năng lượng bề mặt và các hệ thống phân tán keo và thô**

6.1. Hiện tượng bề mặt và năng lượng bề mặt 202
6.2. Sự hấp phụ 204
6.3. Sự thấm ướt chất lỏng trên bề mặt rắn 209
6.4. Các hệ phân tán. Dung dịch keo 211
6.5. Cấu tạo của hạt keo. Tính bền của hạt keo 213
6.6. Các tính chất của dung dịch keo 216
6.7. Huyền phù và nhũ tương 218
Bài tập 220

Chương VII. **Các quá trình điện hóa**

7.1. Pin và sức điện động của pin 221

7.2. Sự phát sinh điện thế trên bề mặt phân chia pha. Thế điện cực 224
7.3. Các loại thế điện cực 228
7.4. Chiều và trạng thái cân bằng của phản ứng oxy hóa - khử 231
7.5. Sự điện phân 234
7.6. Quy luật anôt và catôt khi điện phân dung dịch nước 237
7.7. Nguồn điện hóa học 239
7.8. Sự ăn mòn kim loại 241
Bài tập 246

Chương VIII. **Động hóa học**
8.1. Những khái niệm cơ bản 248
8.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến vận tốc phản ứng 250
8.3. Phương trình động học của một số phản ứng đồng thể đơn giản 252
8.4. Các phương pháp xác định bậc phản ứng 255
8.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng. Phương trình Arrhenius 258
8.6. Thuyết va chạm hoạt động 260
8.7. Thuyết phức chất hoạt động 262
8.8. Động học các quá trình dị thể 263
8.9. Ảnh hưởng của chất xúc tác đến vận tốc phản ứng 266
8.10. Các loại phản ứng khác 270
Bài tập 273
Phần giải các bài tập 275
Phụ lục 311
Tài liệu tham khảo chủ yếu 324

GS, TSKH NGUYỄN MINH TUYỂN - GVC LÊ SỸ PHÓNG
GVC, TS TRƯƠNG VĂN NGÀ - GVC, ThS NGUYỄN THỊ LAN

GIÁO TRÌNH
HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS, TS TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập : KIM ANH
THANH ĐỊNH
Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

5.540
KHKT - 2003
NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO, HÀ NỘI

In 700 cuốn khổ 14,5x 20,5 cm tại Công ty Cổ phần In 15
Quyết định xuất bản số 409-2006/CXB/12-33/KHKT ngày 6/11/2006.
In xong và nộp lưu chiểu quý IV/2006.